

Fachbereich Ingenieur- und Naturwissenschaften

Geusaer Straße • 06217 Merseburg

Tel. (03461) 46 2190

Fax (03461) 46 2192



Aufgabenstellung für die Masterarbeit

Thema: Thermodynamische Berechnung und Auslegung des Verfahrens der Solvent Extraktion mit NMP für Vakuumdestillat-Fractionen der Schmierölproduktion

Betreuer: Herr Prof. Dr. M. Seitz, Hochschule Merseburg
Herr Dr. R. Gambert, EDL Leipzig

Bearbeiter: Herr Roman Maczey

Aufgabenstellung:

Herr Maczey soll in seiner Masterarbeit thermodynamisch begründete Auslegungsgrundlagen zum Verfahren der Solvent Extraktion von Vakuumdestillat-Fractionen mit dem Lösungsmittel NMP erstellen, so dass eine geschlossene Prozesssimulation mit CHEMCAD möglich ist.

Folgende Teilaufgaben sind zu bearbeiten:

- Literaturrecherche
- USER-Komponentenerstellung in CHEMCAD & Prüfung
- Erarbeitung eines Auswertalgorithmus
- Modellerstellung
- Darstellung der Ergebnisse

Prof. Dr. rer. nat. R. Walter
Prüfungsausschussvorsitzende

Prof. Dr.-Ing. M. Seitz
Hochschulbetreuer



Masterarbeit

Zur Erlangung des Grades
eines
Master of Engineering (M. Eng.)

von Herrn Roman Maczey

geboren am: 16.11.1984
in: Leipzig
Studiengang: Chemie- und Umweltingenieurwesen
Vertiefung: Verfahrenstechnik

Thema:

Thermodynamische Berechnung und Auslegung des Verfahrens der Solvent Extraktion mit NMP für Vakuumdestillat-Fraktionen der Schmierölproduktion

Erstprüfer: Prof. Dr. M. Seitz
Zweitprüfer: Dr. R. Gambert
Unternehmen: EDL Anlagenbau Gesellschaft mbH
Lindenthaler Hauptstraße 145, 04158 Leipzig

.....
Merseburg, Datum

Bibliografische Beschreibung

Thermodynamische Berechnung und Auslegung des Verfahrens der Solvent Extraktion mit NMP für Vakuumdestillat-Fractionen der Schmierölproduktion: Maczey, Roman. – Masterarbeit. – Leipzig, EDL Anlagenbau Gesellschaft mbH, 2013. – Seitenzahl S. 118, Abbildungszahl Abb. 46, Tabellenzahl Tab. 23

Referat

- Solvent Extraktion
 - Aromatenabtrennung
 - CHEMCAD
 - NMP-Extraktion
 - UNIQUAC Simulation
 - Binäre Interaktions-Parameter (BIP's)
 - Dreiecksdiagramm
-

Selbstständigkeitserklärung

Ich versichere wahrheitsgemäß, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Literatur und Hilfsmittel angefertigt habe.

Merseburg, den 10.09.2013

Roman Maczey

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 2013 bis September 2013 bei der EDL Anlagenbau Gesellschaft mbH Leipzig durchgeführt. Dr. Gambert war der wichtigste Ansprechpartner. Ich bedanke mich herzlich für die Unterstützung bei dieser Arbeit sowie für das entgegengebrachte Vertrauen und das Bereitstellen des Themas.

Bei allen Mitarbeitern von EDL bedanke ich mich für die gute Zusammenarbeit, die Hilfsbereitschaft und den freundlichen Umgang.

Zudem bedanke ich mich bei Prof. Dr. M. Seitz für die Betreuung der Arbeit von Seiten der Hochschule Merseburg. Die fachlichen Ratschläge und Diskussionen waren sehr hilfreich.

Mein besonderer Dank geht nicht zu Letzt an meine liebe Mutter, die mich auf diesem Weg mit Geduld und Verständnis unterstützt hat.

Inhaltsverzeichnis

INHALTSVERZEICHNIS	I
ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	III
SYMBOLVERZEICHNIS	IV
FORMELZEICHEN	IV
1. EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG	1
1.1 EINFÜHRUNG	1
1.2 ZIELSTELLUNG	2
2. THEORETISCHE GRUNDLAGEN.....	3
2.1 RAFFINATION.....	3
2.1.1 Solvent-Extraktion.....	5
2.1.2 Zusammensetzung Feed	7
2.2 CHEMCAD.....	9
2.2.1 Datenbanken	10
2.2.1.1 Systemdatenbank	10
2.2.1.2 USER-Datenbank.....	11
2.2.2 Gruppenbeitragsmethode UNIFAC.....	13
2.2.3 Simulationen in CHEMCAD	16
2.2.4 Anpassung Binärer Interaktions-Parameter	17
3. SIMULATION UND ERGEBNISSE	20
3.1 ERSTELLUNG UND ANPASSUNG DER USER-KOMPONENTEN	21
3.1.1 Erstellung USER-Komponenten	21
3.1.2 Anpassung der USER-Komponenten-Eigenschaften	24
3.1.2.1 Paraffine.....	25
3.1.2.2 Aromaten.....	30
3.1.2.3 Naphthene.....	35
3.1.2.4 Isoparaffine und Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe	40
3.1.2.5 Zusammenfassung aller ermittelten Funktionen.....	40
3.1.3 Anpassung des Komponentensystems an reelle Bedingungen	42
3.1.3.1 Gammaverteilung.....	42
3.1.3.2 Siedekurven	45
3.1.3.3 Dichte, Viskosität, Flash Point und Brechungsindex	53
3.2 EXPERIMENTELLE DATEN UND SIMULATION	55
3.2.1 Planung der Untersuchungen	56

3.2.2	Extraktormodell.....	56
3.2.3	Wechselwirkungsparameter – BIP's	57
3.2.4	Auswertealgorithmen.....	58
3.3	ERGEBNISSE DER EXTRAKTIONSSIMULATION.....	59
3.3.1	Ermittelte Wechselwirkungsparameter (BIP's).....	59
3.3.2	Extraktbeladung.....	60
4.	AUSWERTUNG UND DISKUSSION	62
4.1	BERECHNUNGEN	62
4.2	AUSWERTUNG.....	63
4.3	DREIECKSDIAGRAMM.....	71
4.4	DISKUSSION	74
4.5	WEITERE ERKENNTNISSE	77
5.	ZUSAMMENFASSUNG & AUSBLICK.....	80
	LITERATURVERZEICHNIS.....	- 1 -
	ABBILDUNGSVERZEICHNIS.....	- 3 -
	TABELLENVERZEICHNIS.....	- 6 -
	ANLAGENVERZEICHNIS.....	- 8 -

Abkürzungsverzeichnis

A	Aromaten
BIP	Binary Interaction Parameter
DAO	Deasphalted Oil
DB	Datenbank
DBMS	Datenbankmanagementsystem
FBP	Destillationsendpunkt (Final Boiling Point)
FFE	Flüssig-Flüssig-Extraktion
I	Isoparaffine
IBP	Destillationsstartpunkt (Initial Boiling Point)
KW	Kohlenwasserstoff(e)
L	Lösungsmittel
N	Naphthene
NMP	N-Methyl-2-Pyrrolidon
NRTL	Non-Random-Two-Liquid
O	Olefine
P	Paraffine
PAC	Polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoff (engl. PAH)
PR	Peng-Robinson
RI	Brechungsindex (Refractive Index)
S	Wertstoff
SG	spezifische Dichte (specific gravity)
SRK	Soave-Redlich-Kwong
T	Trägerstoff
TDAE	Treated Distilled Aromatic Extract
UNIFAC	Universal Quasichemical Functional Group Activity Coefficients
UNIQUAC	Universal Quasichemical Activity Coefficients
VI	Viskositätsindex

Symbolverzeichnis

a_{nm}, a_{mn}	-	Gruppenwechselwirkungsparameter
F_i	-	Oberflächenanteil pro Molanteil
Q_K	-	relative von der Waalsche Gruppenoberfläche
R^2	-	Bestimmtheitsmaß
R_K	-	relative van der Waalsche Gruppenvolumina
T_b	-	Siedetemperatur (Boiling point)
V_i	-	Volumenanteil pro Molanteil
$v_K^{(i)}$	-	Strukturgruppenanzahl
x_i	-	Molanteil
α	-	Parameter Gammaverteilung
β	-	Parameter Gammaverteilung
Γ_K	-	Gruppenaktivitätskoeffizient
Θ	-	Oberflächenanteil
ρ_{15}	-	Dichte bei 15 °C
σ	-	Standardabweichung

Formelzeichen

C_x	Kohlenstoffanzahl x
H_2O	Wasser

1. Einleitung und Aufgabenstellung

1.1 Einführung

Die Erdöl verarbeitende Industrie ist ein wichtiger Wirtschaftszweig. Schonender Umgang mit Ressourcen und Umweltschutz erfordern weitere Verbesserungen in der Verfahrenstechnik. Bei der Gewinnung und Verarbeitung von Rohöl zu hochwertigen Produkten wie Treibstoff oder Schmieröl gibt es diverse Verfahren zur Trennung und Aufbereitung. Da Erdöl ein Vielstoffgemisch aus verschiedenen Kohlenwasserstoffen (KW) ist, ist eine genaue Zusammensetzung kaum bekannt. Deshalb müssen die Verfahren die Unterschiede der Erdölgemische berücksichtigen. Aus diesem Grund erfolgt die bisherige Auslegung der nötigen Verfahren auf Grundlage von jahrelangen Erfahrungen. Diese Erfahrungen sollen für die Zukunft in ein Computermodell überführt werden, um die Auslegung und Planung kostengünstiger, schneller und effektiver zu gestalten. Dafür bieten die in den letzten Jahren stark verbesserten Simulationsprogramme wie PRO/II oder CHEMCAD gute Möglichkeiten.

Das Potential, welches in diesen Simulationsprogrammen steckt, muss jedoch erst getestet werden. Meist sind komplizierte Anpassungen an die real gegebenen Bedingungen nötig um gute Ergebnisse zu erzielen. Da nur begrenzt Stoffwerte von schweren Komponenten bekannt sind, ist dies nicht so einfach.

Die Abtrennung der leichteren Verbindungen mit niedrigeren Kohlenstoffanzahlen ($C_1 - C_{20}$), ist unproblematisch über fraktionierte Destillation möglich. Mit steigender Kohlenstoffanzahl steigt auch die Variation in der Molekülstruktur und somit auch in der Zusammensetzung des Stoffstromes. Der Rückstand aus der atmosphärischen Destillation ($>C_{20}$) wird unter Vakuum erneut destilliert. Die Auftrennung erfolgt über die Siedetemperatur und die gewünschte Reinheit der Fraktionen wird über die Dichte und Zähigkeit ermittelt. Dabei beinhalten die Fraktionen aus der Vakuumdestillation Paraffine (Alkane), Isoparaffine (Iso-Alkane), Olefine (Alkene), Naphthene (Cycloalkane), Aromaten, Harze und Asphaltene. Die beiden letzt genannten sind dabei hauptsächlich Anteil im Vakuumrückstand. Paraffine, Olefine, Naphthene und Aromaten werden als PONA-Stoffe bezeichnet. Nach Abtrennung des Harz-Asphaltanteils aus dem Rückstand gehen die PONA-Stoffe als Deasphalted Oil (DAO) mit den Vakuumdestillaten in die Solvent-Raffination. Dabei werden z.B. mit N-Methyl-2-Pyrrolidon über eine Solventextraktion wesentliche Anteile der Aromaten entfernt. Bei diesem Prozess entsteht mit dem Raffiant ein Base Oil, welches weiter zu verschiedenen Ölen verarbeitet werden kann. Zudem fallen mit dem Extrakt wertvolle Aromaten an, die in einer zweiten Extraktionsstufe zu einem Treated Distilled Aromatic Extract (TDAE) verarbeitet werden können.

Die Raffination ist somit ein wichtiger Prozess bei der Herstellung von Schmierölprodukten und Tenderölen. Eine Verbesserung der Auslegung dieses Prozessschrittes mittels computergestützter Simulation würde zu einer erheblichen Erleichterung bei der Planung und Berechnung von Raffinerie-Anlagen führen. In vorliegender Arbeit soll ein kleiner Schritt dazu getan werden.

1.2 Zielstellung

In dieser Arbeit wird die thermodynamische Berechnung und Auslegung der Solvent Extraktion bei der Schmierölproduktion betrachtet. Zur Solvent-Extraktion wird N-Methyl-2-Pyrrolidon (NMP) verwendet und der Feed besteht wahlweise aus den Destillat-Fraktionen (VD1, VD2 und VD3) der Vakuumdestillation und dem DAO (Brightstock) aus der Entasphaltierung. Ziel der Solvent-Extraktion ist die Herstellung von qualitätsgerechten Base Oil's und wertvollen Aromatenextrakten wie TDAE.

Da die bisherige Auslegung dieses Prozesses im Wesentlichen auf der Grundlage von Erfahrungswerten erfolgte, soll in dieser Masterarbeit eine geschlossene Prozesssimulation mit CHEMCAD erarbeitet werden. Voraussetzung dafür sind thermodynamisch begründete Annahmen zum Verfahren der Solvent-Extraktion.

Zunächst wird in Form einer Literaturrecherche der Stand der Technik zur Solvent-Extraktion, sowie der Aromatenabtrennung ermittelt. Im Folgenden wird die Erstellung einer USER-Datenbank in dem Prozesssimulationsprogramm CHEMCAD mit den wichtigsten Kohlenwasserstoffkomponenten ($\sim C_{15}$ bis $\sim C_{70}$) vorgenommen. Dabei werden die Versuchsergebnisse, durch die PONA-Analyse näher definiert, durch einzelne Komponenten nachgebildet. Diese Komponenten befinden sich im Feed und nach der Extraktion zu unterschiedlichen Mengen in Raffinat und Extrakt. Die mengenmäßige Verteilung wird über die Binären Interaktions-Parameter (BIP's) angepasst und überprüft. Des Weiteren werden an einem ausgewählten Beispiel verschiedene Lösungsmittelbeladungen untersucht. Darauf aufbauend kann ein Auswertalgorithmus erarbeitet werden, um die Berechnung der Gleichgewichtsstufen zu ermöglichen.

Abschließend ist ein Extraktormodell in CHEMCAD aufzubauen und Berechnungen zur Rückvermischung der Extrakt- und Raffinatphase für die komplette Kolonne durchzuführen. Die Ergebnisse werden an Hand geeigneter Diagramme (z.B. Dreiecksdiagramm) dargestellt.

2. Theoretische Grundlagen

2.1 Raffination

Die Rohölaufbereitung setzt sich aus verschiedenen Verarbeitungsschritten zusammen. Wie in Kapitel 1 erwähnt, ist die Raffination ein wichtiger Bestandteil zur Reinigung und Veredelung. Zur Einordnung des Schrittes in den Gesamtprozesses, ist dieser in Abbildung 1 rot hervorgehoben.

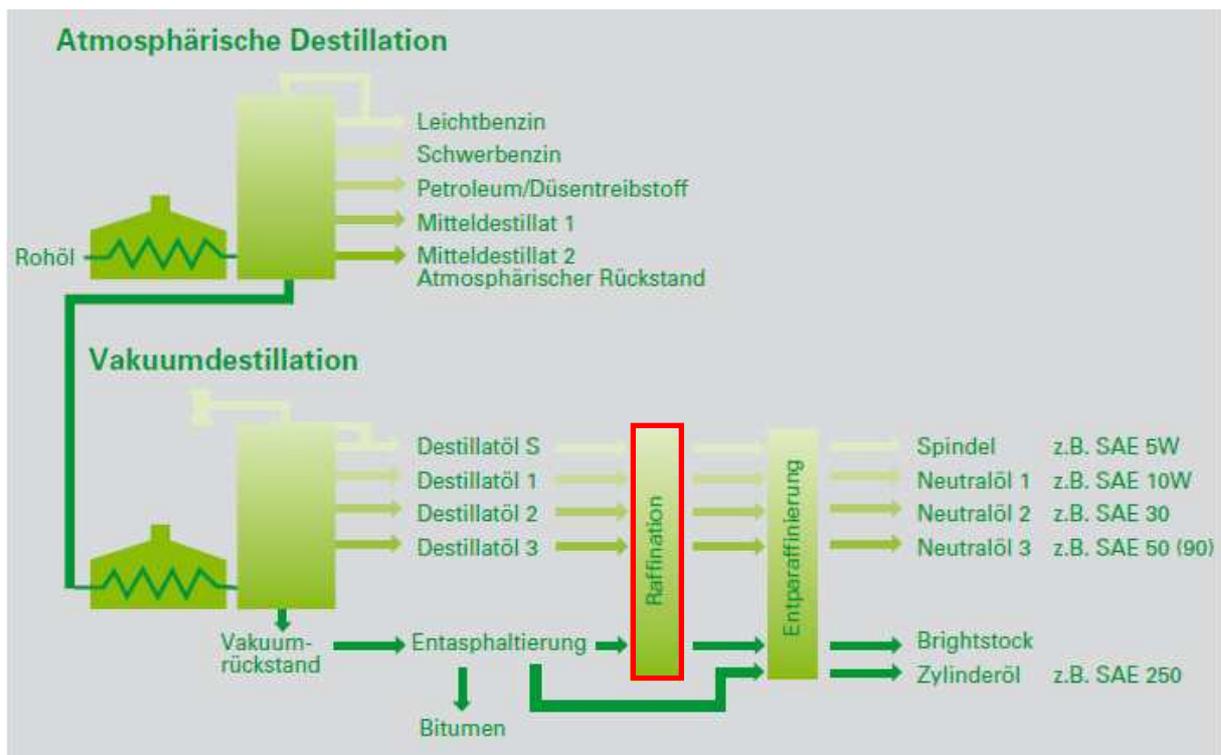


Abbildung 1: Rohölaufbereitung in einer Schmieröl-Raffinerie [nach /9 S.13/]

Die Raffination, wozu die Solvent Extraktion gehört, ist ein technisches Verfahren, das hauptsächlich bei der Schmierstoffherstellung zum Einsatz kommt. Dabei sollen unerwünschte Bestandteile aus dem Ausgangsstoffgemisch herausgelöst werden um hochwertige Schmieröle zu erhalten. Die Schmieröle sollen dabei folgende Kriterien erfüllen:

- hohe Alterungsstabilität
- Viskositätsindex (VI) von 90 bis 100
- Stockpunkt von ca. -9 °C bis -15 °C

Der Viskositätsindex beschreibt die Temperaturabhängigkeit der kinematischen Viskosität. Ein Öl mit hohem VI zeigt nur eine kleine Viskositätsänderung.

Der Stockpunkt gibt die Temperatur an, bei der eine Probe für 10 Sekunden nicht mehr fließt. Dies liegt am auskristallisieren von Paraffinen mit hoher Schmelztemperatur. Bei niedriger Umgebungstemperatur wird die Probe somit fest.

Die erste Anforderung bedingt, dass nur gesättigte KW als Schmieröl geeignet sind. Bei ungesättigten Verbindungen kann es zu oxidativen Prozessen kommen (Alterung) welche zu Dunkelfärbung, Viskositätszunahme oder zur Entstehung von Säuren und Ölschlamm führen würden^[9]. Um die Anforderungen an den Stockpunkt zu gewährleisten, kommen neben den Paraffinen auch Isoparaffine und Naphthene zum Einsatz. Paraffine haben mit zunehmender Kettenlänge einen höheren Schmelzpunkt, was daher schon früh zum Stocken führt. Isoparaffine und Naphthene haben auf Grund ihrer Verzweigungen bzw. Ringe, bei gleicher Kohlenstoffanzahl, niedrigere Schmelztemperaturen. Eine Veränderung dieser beiden Eigenschaften führt auch zu einer Beeinflussung des Viskositätsindex.

Es gibt drei verschiedene Verfahren, die bei der Raffination zur Verfügung stehen. Die im Folgenden aufgeführten Verfahren dienen unterschiedlichen Schwerpunkten bei der Verbesserung des Öls und kommen in der angegebenen Reihenfolge zum Einsatz:

- Lösungsmittlextraktion
- Entparaffinierung
- Hydrierende Raffination

Da es in dieser Arbeit hauptsächlich um die Lösungsmittlextraktion geht, werden die anderen beiden Verfahren hier nur kurz erwähnt, um auf die Unterschiede hinzuweisen.

Bei der Lösungsmittlextraktion als auch bei der Entparaffinierung werden Lösungsmittel verwendet, welche selektiv bestimmte Komponenten aus dem Öl heraus lösen. Während bei der Lösungsmittlextraktion mit Furfurol oder NMP der Aromatenanteil abgetrennt wird, werden bei der Entparaffinierung die Normalparaffine meist mit Mischungen aus Methylethylketon und Toluol auskristallisiert. Das kristalline Paraffin wird über Drehtrommelfilter aus dem Öl abgetrennt^[9]. Bei dem Aromatenextrakt aus der Lösungsmittlextraktion ist jedoch eine weitere Destillation nötig, um das Lösungsmittel zu regenerieren und den Wertstoff (Aromat) zu erhalten. Auch gehen wesentliche Teile des Lösungsmittels in die Raffinatphase, weshalb dort ebenfalls eine Destillation zur Lösungsmittelrückgewinnung eingesetzt wird. Die Hydrierende Raffination unterscheidet sich von diesen beiden Verfahren, da bei dieser echte chemische Bindungen aufgebrochen (z.B. C-S) und aufgebaut (z.B. H-S-H) werden. Wie der Name schon sagt, wird bei dem Verfahren Wasserstoff angelagert („hydriert“). Dadurch können ungewünschte Bestandteile wie Schwefel als Schwefelwasserstoff oder Stickstoff- und Sauerstoff als Ammoniak und Wasser vom Öl abgetrennt werden. Zudem werden Reste von ungesättigten Kohlenwasserstoffen zu gesättigten umgeformt. Aus diesem Grund wird dieses Verfahren auch als letztes der drei durchgeführt.

2.1.1 Solvent-Extraktion

Die Solvent-Extraktion, auch Flüssig-Flüssig-Extraktion (FFE) genannt, ist ein anderer Begriff für die Lösungsmittlextraktion. Es handelt sich um ein Verfahren, bei dem ein Hilfsstoff zum Einsatz kommt. Dabei müssen die einzelnen Komponenten verschiedene Löslichkeiten gegenüber dem Hilfsstoff aufweisen^[10]. Der Begriff der Flüssig-Flüssig-Extraktion wird häufig verwendet, da dieser verdeutlicht, dass zwei flüssige Phasen an dem Prozess beteiligt sind. Die eine Flüssigphase als Ausgangsgemisch beinhaltet Wertstoff und Trägerflüssigkeit. Die andere Flüssigphase ist das Lösungsmittel, welches den Wertstoff herauslösen soll. Der Ablauf ist in Abbildung 2 schematisch dargestellt.

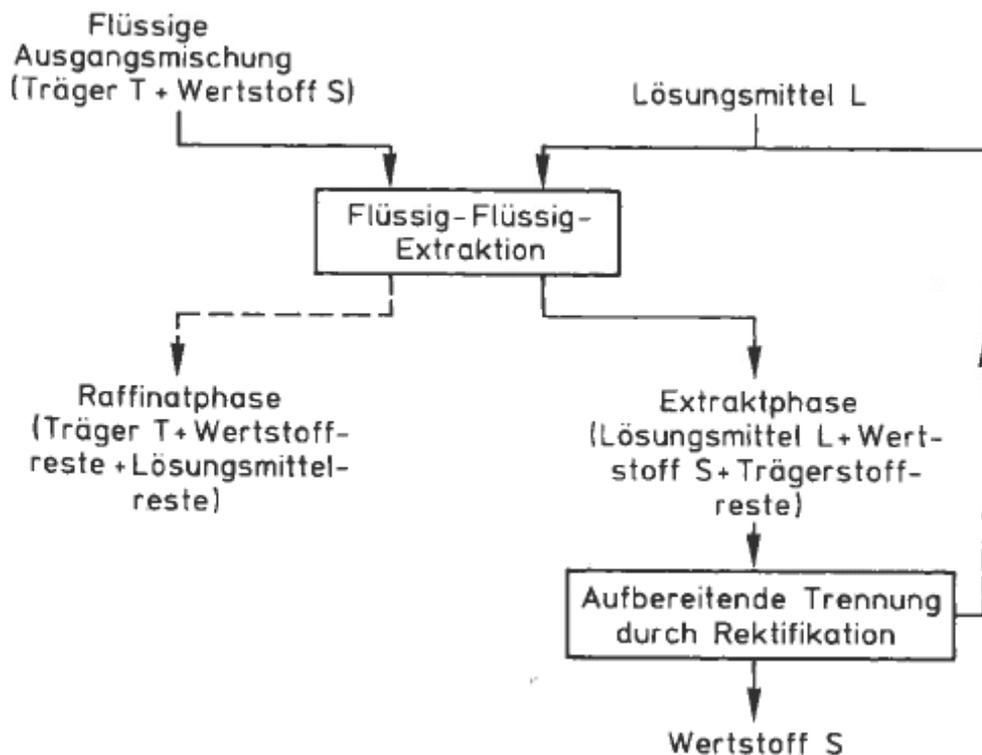


Abbildung 2: Schematische Darstellung einer Solventextraktion als Verfahrensfliessbild (nach [1] S.525 Abb. 6-3/)

Durch die Extraktion wird der Großteil des Wertstoffes auf das Lösungsmittel übertragen. Diese Phase wird als Extraktphase bezeichnet und enthält zudem noch Spuren vom Trägerstoff. Die andere Phase ist die Raffinatphase, welche den Trägerstoff aus dem Ausgangsgemisch beinhaltet und nur noch sehr geringe Reste an Wertstoff, dafür aber auch Reste an Lösungsmittel. Beide Phasen werden mechanisch voneinander getrennt. Um den reinen Wertstoff zu erhalten, muss die Extraktphase in einem weiteren Trennschritt aufgearbeitet werden. In den meisten

Fällen erfolgt dies durch Destillation. Es ist aber auch eine Reextraktion mit einer Stripplösung möglich.

Bei der FFE gibt es zwei Möglichkeiten, wie die Wechselwirkungen zustande kommen. Handelt es sich um rein physikalische Wechselwirkungen kann das Extraktionsgleichgewicht über den Nernstschen Verteilungskoeffizienten beschrieben werden. Bei chemischen Wechselwirkungen spricht man auch von Reaktivextraktion, wobei dort das Extraktionsgleichgewicht durch die Gleichgewichtskonstante des Reaktionssystems beschrieben wird^[1].

Die FFE kann eingesetzt werden, wenn:

- *„die Rektifikation durch Azeotropbildung unmöglich gemacht wird oder die betreffende Komponente nicht flüchtig oder temperaturempfindlich ist“^[10]*
- *„der Trennaufwand bei der Rektifikation infolge geringer Siedepunktsdifferenzen der Komponenten größer ist, als der Aufwand für die Extraktion und die nachfolgende Abtrennung des Lösungsmittels“^[10]*

Aber auch eine Solventextraktion kann nicht immer durchgeführt werden. Hauptproblem besteht in dem aufnehmenden Lösungsmittel. An dieses sind eine Reihe von Anforderungen gestellt, wie beispielsweise:

- niedriger Preis und hohe Verfügbarkeit
- umweltverträglich und nicht gesundheitsgefährdend
- hohe Selektivität und Aufnahmekapazität zu dem Wertstoff
- leichte Abtrennbarkeit aus der Extraktphase
- thermische und chemische Stabilität

Für eine umfassende Tabelle zu den Anforderungen wird auf die Literatur verwiesen, z.B. [1 S. 535 Tab. 6-2].

Bei dem vorliegenden Fall der Solventextraktion wird das aromatenhaltige Ausgangsgemisch im Gegenstrom mit dem Lösungsmittel NMP extrahiert. Das Lösungsmittel wird auf Grund der höheren Dichte dem Extraktor von oben zugegeben. Das Ausgangsgemisch strömt von dem untersten Boden nach oben, wobei es wechselweise Misch- und Absetzzonen passiert. Durch die Mischzonen findet eine intensive Vermischung von Ausgangsgemisch und Lösungsmittel statt. Die Aromaten und ein Teil niedrig siedender Nichtaromaten reichern sich in der Extraktphase an. Die Raffinatphase aus Paraffinen, Isoparaffinen und Naphthenen wird am Kopf abgezogen. Die Extraktphase verlässt den Extraktor am Boden des Apparates. Die Aromaten werden in einer weiteren Extraktion zu TDAE verarbeitet, welches direkt in der gewünschten Reinheit als fertiges Produkt zum Abtransport bereit steht. Die Raffinatphase wird durch Strippung von mitgeschlepptem NMP befreit. Das Gemisch nach der Aromatenabtrennung und Strippung wird als Base Oil bezeichnet. Dieses wird in weiteren Prozessschritten zu Schmierstoffen verarbeitet.

2.1.2 Zusammensetzung Feed

Der Feed für die Extraktion mit dem Lösungsmittel NMP setzt sich wahlweise aus den Vakuumdestillatfraktionen bzw. dem DAO zusammen. Es ist ein Gemisch hauptsächlich aus Paraffinen, Isoparaffinen, Naphthenen und Aromaten und wird daher auch als PINA abgekürzt. In Abbildung 3 sind Beispiele für diese 4 Stoffgruppen dargestellt, um die jeweiligen charakteristischen Merkmale zu verdeutlichen.

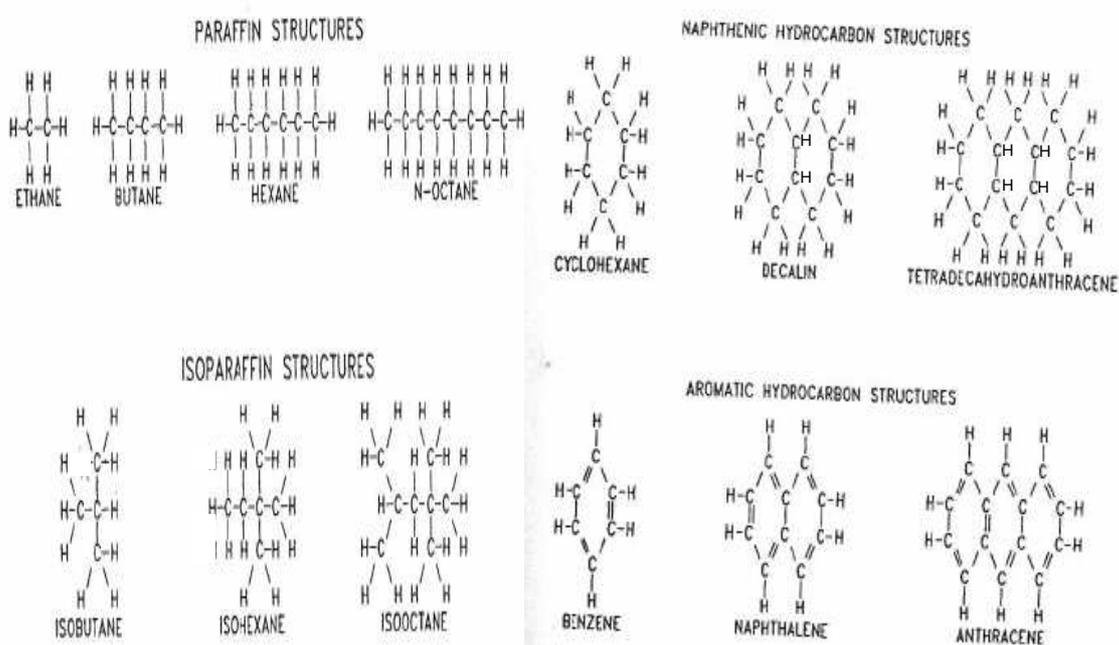


Abbildung 3: Strukturbeispiele für Kohlenwasserstoffgruppen der Paraffine, Isoparaffine, Naphthene und Aromaten (nach [6] S.18-19 Abb. 2.1 & 2.2)

Die in der Abbildung dargestellten Beispiele stehen jedoch nur für die einzelnen Stoffgruppen. Paraffine sind gesättigte langkettige Moleküle ohne Verzweigungen oder Ringe. Die Isoparaffine entsprechen von der Summenformel her den Normalparaffinen. Sie sind auch gesättigte Moleküle, bilden jedoch keine Ringe, haben aber Verzweigungen. Naphthene sind ebenfalls gesättigt, bilden aber Ringstrukturen. Die Aromaten bilden ähnlich wie die Naphthene Ringe, jedoch sind die Moleküle ungesättigt. Praktisch kommen die KW nicht nur in solcher Reinform vor. Es gibt viele Möglichkeiten der Kombination unter den vier Gruppen. Vor allem kommt es zur Kombination von Ring- und Nichtringstrukturen. Zwei Beispiele, wie so etwas aussehen kann, sind in Abbildung 4 dargestellt.

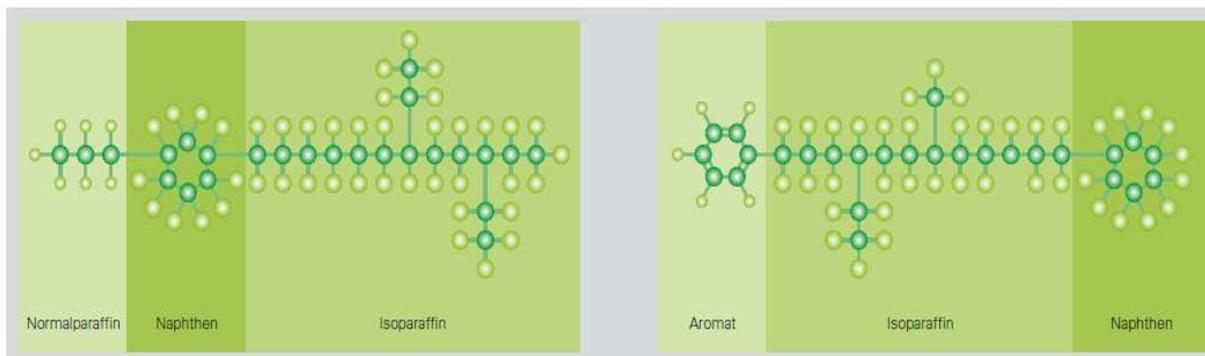


Abbildung 4: Mögliche Kombinationen für einen C_{25} -Kohlenwasserstoff (nach [9] S.14 Abbildung 11/)

Die leichten KW werden in der atmosphärischen Destillation abgetrennt. Für die Schmieröle werden hauptsächlich KW mit C-Zahlen von C_{15} bis C_{40} verwendet^[6]. KW mit höheren C-Zahlen werden als Ausgangsprodukt für Hydrocracköle verwendet oder werden bereits mit der Asphaltfraktion bei der Deasphaltierung abgetrennt. Wie bereits aus Abbildung 4 erkennbar ist, gibt es eine Vielzahl an Kombinationsmöglichkeiten. Auch bei reinen Isoparaffinen steigt die Verzweigungsmöglichkeit mit steigender Anzahl an C- und H-Atomen exponentiell an. Auch wenn nicht alle möglichen Kombinationen als Molekülstruktur im Feed vorliegen, ist eine klare Aussage über die enthaltenen Moleküle unmöglich. Schon ab den Kerosin- oder Dieselfraktionen werden kaum noch konkrete Komponenten für die Beschreibung und Berechnung verwendet. Es kommt hinzu, dass sich die Schmelzpunkte von Normalparaffinen und Isoparaffinen überlagern können. Aus diesen Gründen erfolgt eine Bewertung der Reinheit von VD-Fractionen ausschließlich an Hand der Dichten und Zähigkeiten.

Untersuchungen zur Zusammensetzung des Schmierölfeeds für die Raffination sind selten. Tabelle 1 stellt ein Beispiel für eine Analyse aus dem Bereich von C_{25} bis C_{35} für hoch siedende Fraktionen dar.

Tabelle 1: Zusammensetzung einer C_{25} - C_{35} Schmierölfraction (nach [3] S. 16 Tab. I-6/)

Komponente	Anteil [Vol-%]
n-Alkane	13,7
Iso-Alkane	8,3
Monocycloalkane	18,4
Bicycloalkane	9,9
Tri- und Polycycloalkane	16,5
Monocyclische Aromaten mit Cycloalkanringen	10,5
Bicyclische Aromaten mit Cycloalkanringen	8,1
Tricyclische Aromaten mit Cycloalkanringen	6,6
Polycyclische Aromaten mit wenig Wasserstoff und Nichtkohlenwasserstoffe	8,0

Wie aus Tabelle 1 erkennbar ist, bilden die Naphthene einen großen Anteil. Die Monocycloalkane bestehen dabei meist aus einem 5- oder 6-Ring mit einer Alkankette die am Ende verzweigt sein kann. Der Anteil an Normalparaffinen ist insgesamt wesentlich geringer, da die KW mit niedrigen C-Zahlen häufig als n-Alkane vorliegen und im ersten Prozessschritt abgetrennt werden. Diese Zusammensetzung kann als erster Anhaltspunkt für die Simulation dienen.

2.2 CHEMCAD

Viele industrielle Prozesse werden mit verfahrenstechnischen Prozesssimulationen ausgelegt und geplant. Zur Simulation gibt es verschiedene Programme von unterschiedlichen Herstellern. Jedes Programm hat Stärken und Schwächen. Die einzelnen Programme haben sich im Laufe der Zeit aus verschiedenen Bereichen entwickelt. Das bei dieser Masterarbeit verwendete Programm CHEMCAD von der ChemstationsTM Deutschland GmbH stammt aus dem Bereich der chemischen Industrie.

CHEMCAD ist ein Prozess-Simulationsprogramm für komplexe chemisch-technische Verfahren^[16]. Es wird weltweit von vielen Unternehmen genutzt, da die Anwendungsgebiete von der Erdölverarbeitung über die Auslegung von Wärmeübertragern bis zur Simulation von Rohrleitungsnetzen reichen. Das Programm ist mit einer eigenen Stoffdatenbank ausgestattet, welche auf Daten der DIPPR Datenbank basierten. Das Anlegen von weiteren individuellen Stoffen ist auch möglich. Des Weiteren bietet CHEMCAD noch die folgenden Möglichkeiten:

- „- *Unitoperations mit Excel oder VBA oder C++ oder C*
- *Stoffdatenberechnung kann selbst programmiert werden*
- *Phasengleichgewichte können selbst programmiert werden*
- *Die Flowsheetsymbole können selbst angefertigt werden*
- *Die Simulation kann extern von Excel oder VBA gesteuert werden*^[16]

Die Simulation kann stationär als auch instationär für die Prozesse erfolgen. Dabei können die Regelvorgänge berücksichtigt werden. Auch ist die direkte Verbindung mit einer Anlage möglich. Es gibt viele Modelle zur Beschreibung unterschiedlichen Stoffverhaltens, wie Flüssig-Fest-, Gas-Flüssig- oder Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte. Die Bedienung ist ähnlich wie bei anderen Computerprogrammen intuitiv und selbsterklärend.

2.2.1 Datenbanken

Eine Datenbank ist im Allgemeinen ein System zur elektronischen Datenverarbeitung und Speicherung. *„Die wesentliche Aufgabe eines Datenbanksystems ist es, große Datenmengen effizient, widerspruchsfrei und dauerhaft zu speichern und benötigte Teilmengen in unterschiedlichen, bedarfsgerechten Darstellungsformen für Benutzer und Anwendungsprogramme bereitzustellen.“*^[17] Dazu werden zwei Teile genutzt. Ein Teil ist die Verwaltungssoftware, Datenbankmanagementsystem (DBMS), welche die Speicherung und den Zugriff von Daten überwacht. Der andere Teil ist die Datenbank (DB) im engeren Sinne, welche die Menge an gespeicherten Daten darstellt. Der Zugriff von Programmen auf die DB erfolgt somit immer über das DBMS. Dabei kann eine DBMS auch mehrere DB gleichzeitig verwalten. Das DBMS übernimmt neben der Verwaltung und Speicherung von Daten teilweise sehr wesentliche Aufgaben, da in bestimmten Bereichen der Verlust oder Fehler in der DB fatale Folgen hätte. Diese Aufgaben umfassen Vorkehrungen zur Datensicherheit, Datenschutz und Datenintegrität. Dazu werden Informationen gesammelt, die Rückschlüsse auf die Benutzer zulassen. Über gesonderte Zugriffsrechte wird der Schutz gegen unerlaubten Zugriff gewährleistet.

CHEMCAD verfügt über die Möglichkeit auch über MS-EXCEL Simulationen und Rechnungen durchzuführen. Dazu erfolgt ein Zugriff von einem anderen Programm auf die CHEMCAD-DB. Zudem bietet CHEMCAD die Möglichkeit verschiedene Datenbanken zu nutzen. Das Simulationsprogramm verfügt über eine eigene feste, unveränderliche Systemdatenbank, wo viele Stoffe mit ihren physikalischen Daten gespeichert sind. Des Weiteren können auch so genannte USER-Datenbanken angelegt werden. Über dieses System der unterschiedlichen DB's ist CHEMCAD sehr flexibel anwendbar.

2.2.1.1 Systemdatenbank

Um einen Prozess erfolgreich modellieren zu können, werden relevante Stoffdaten benötigt. In CHEMCAD ist eine Systemdatenbank enthalten, welche die Reinstoffdaten von über 2200 Stoffen beinhaltet^[18]. Diese DB basiert derzeit auf der DIPPR 801 Stoffdatenbank. Früher wurden die Stoffdaten der Dortmunder Datenbank entnommen. Die DIPPR DB ist aber ähnlich wie die Dortmunder DB, kommt jedoch vom amerikanischen Markt. Beide DB sind jedoch vergleichbar und es erfolgt auch ein Austausch über die DECHEMA.

Die Dortmunder Datenbank (DDB) enthält fast nur experimentell bestimmte thermophysikalische und thermodynamische Daten von reinen Stoffen oder Stoffgemischen. Sie umfasst Daten zu^[19]:

- Phasengleichgewichten
- Gaslöslichkeiten
- Enthalpien, Wärmekapazitäten und Mischungswärmen
- Viskositäten und Wärmeleitfähigkeiten
- Dichten, Volumina und Exzessvolumina
- Löslichkeitskoeffizienten
- Oberflächenspannungen
- Aktivitätskoeffizienten
- Verteilungskoeffizienten

Die meisten Daten sind sogar vollständig mit Angabe der Quelle vorhanden. Es sind Daten über Gase, Flüssigkeiten, Feststoffe, Elektrolyte und Polymere enthalten.

Die in der Datenbank enthaltenen Daten können über hinterlegte Gleichungen grafisch dargestellt oder sogar nach MS-EXCEL exportiert werden. Wenn keine Parameter vorliegen, können diese über andere bekannte Gleichungen wie z.B. die Antoine-Gleichung berechnet werden. Zur Beschreibung des Verhaltens von Stoffgemischen werden Aktivitätskoeffizienten-Modelle wie UNIQUAC oder NRTL verwendet^[18]. Die Daten dieser Systemdatenbank können jedoch nur eingeschränkt genutzt werden, beispielsweise für Simulationen. Es besteht keine direkte Möglichkeit die enthaltenen Daten anzupassen. Jedoch können die Stoffe mit ihren Daten kopiert und in eine USER-DB überführt werden. In dieser DB ist eine Änderung der Daten dann möglich.

2.2.1.2 USER-Datenbank

CHEMCAD besitzt neben der Systemdatenbank noch die Möglichkeit so genannter USER-Datenbanken. Diese werden entweder automatisch erstellt wenn Systemkomponenten kopiert werden und noch keine USER-Datenbank vorhanden ist, oder sie können selbst erstellt werden. Es ist möglich, mehrere dieser USER-DB gleichzeitig zu nutzen. Auch können in den DB dieselben Stoffe enthalten sein. Das Management der Datenbanken und die Verwaltung erfolgt über den Reiter im Dropdown-Menü Thermophysical → Component database → Manage Databases. Danach wird das Verwaltungsfenster geöffnet, welches in Abbildung 5 dargestellt ist.

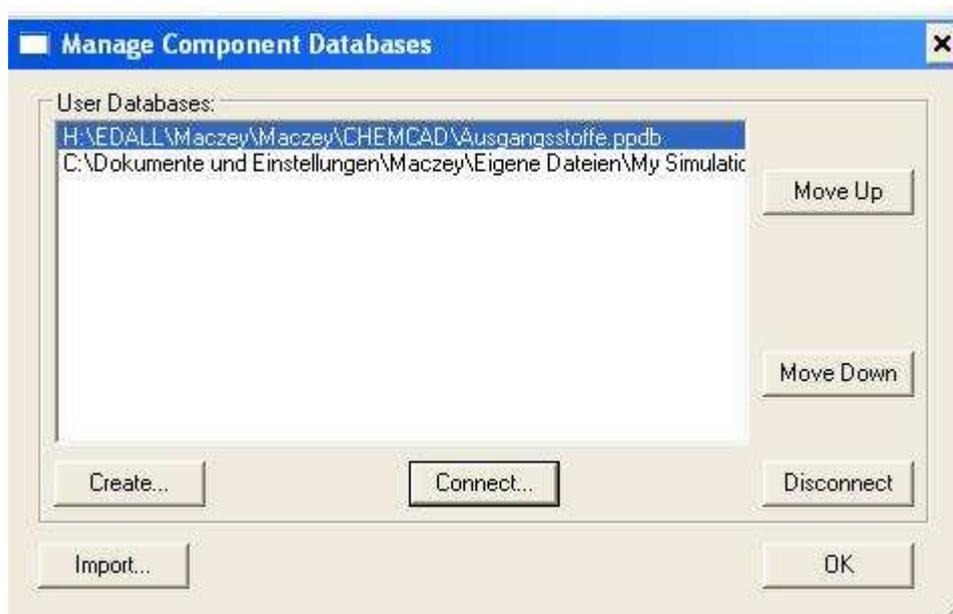


Abbildung 5: Datenbank-Verwaltung in CHEMCAD zum managen und erstellen von Datenbanken

In diesem Fenster können über das Feld „Create...“ in selber festlegbaren Ordnern neue Datenbanken angelegt werden. Über das Feld „Connect...“ können schon vorhandene DB verbunden werden, wenn diese noch nicht im oberen Feld der User Databases aufgeführt sind. „Disconnect“ bewirkt das Gegenteil und unterbricht die Verbindung der DB und diese verschwindet aus der Liste der User Databases, wird aber nicht gelöscht. Die Systemdatenbank als feste DB kann über diese Option jedoch nicht abgewählt werden, sie ist immer aktiv. Es können nur Stoffe aus verbundenen DB verwendet werden für z.B. Simulationen. Zur Übersichtlichkeit ist somit die Deaktivierung von nicht genutzten USER-DB zu empfehlen, da allein schon über 2200 Stoffe aus der Systemdatenbank dauerhaft aufgelistet werden.

Bei der Auswahl von Komponenten für Berechnungen, Simulationen etc. ist es möglich die gesamten aktiven DB's an Hand folgender Begriffe zu durchsuchen:

- Name
- Summenformel
- CAS-Nummer
- ID-Nummer

Es ist auch eine bestimmte Anordnung der angezeigten Komponenten aus den Datenbanken möglich z.B. nach:

- ID-Nummer
- Name
- Formel
- CAS-Nummer
- Letzter Modifizierung
- Speicherort (DB)

Da die USER-Komponenten und DB's immer unterhalb der Stoffe der Systemdatenbank aufgeführt werden, ist eine andere Anordnung z.B. nach Speicherort hilfreich um sofort zu sehen, welche Komponenten in einer USER-DB enthalten sind, da diese meist nicht so viele Stoffe beinhalten wie die System-DB. Die Option der Suche nach Komponenten ist hilfreich bei der Suche in der Systemdatenbank, bezieht aber auch Stoffe in den USER-DB mit ein.

In den USER-DB ist auch die Erstellung neuer Stoffe möglich. Wenn wichtige Eigenschaften nicht bekannt sind und nicht vom Benutzer selber eingetragen werden können, besteht die Möglichkeit diese über die Molekülstruktur abschätzen zu lassen. Dazu kann die Methode von UNIFAC verwendet werden. Jedoch muss dem Ersteller der Komponenten dabei die Struktur der Moleküle bekannt sein. Im Allgemeinen reichen CHEMCAD wenige wichtige Parameter, aus denen dann weitere abgeleitet werden können.

Die Parameter (BIP's – Binäre Interaktions-Parameter) zur Wiedergabe der Phasengleichgewichte basieren auf der Dechema CHEMISTRY Data Selection^[18]. Bei Vielstoffgemischen sind in der Praxis jedoch meist Abschätzungen nötig und somit individuelle Anpassungen dieser Parameter. Eine Editierung der BIP's und aller anderen Werte ist nur möglich, wenn die entsprechende Komponente vorher über den Befehl „Select Components“ aus einer USER-DB ausgewählt wurde.

Wenn individuelle Anpassungen von Simulationen an die Praxis erforderlich sind, wird die enorme Bedeutung der USER-DB's erkennbar. Neue Komponenten können nur in diesen USER-DB's erstellt werden. Zudem sind Anpassungen der Stoffe nur in den USER-DB's möglich. Je nach Anwendungsgebiet ist es somit möglich verschiedene USER-DB's zu erstellen und als Ausgangsgrundlage für die Wahl der verwendeten Komponenten zu nutzen.

2.2.2 Gruppenbeitragsmethode UNIFAC

In der Vergangenheit konnte lediglich das Verhalten von unpolaren Systemen vorhergesagt werden. Dazu gab es die Lösungstheorie. Das Verhalten von realen flüssigen Phasen unterschiedlichster Systeme war damit nicht möglich. Erst mit der Entwicklung der Gruppenbeitragsmethode war die Bestimmung von Aktivitätskoeffizienten dieser Systeme möglich. Durch die Vereinfachung - nicht die Moleküle als solches werden betrachtet, sondern nur die Strukturgruppen als Gemisch - ist es möglich mit wenigen Parametern eine große Zahl an technisch interessanten Systemen zu berechnen.

UNIFAC ist dabei die Abkürzung für Universal Quasicheical Functional Group Activity Coefficients. Diese Methode wurde aus der UNIQUAC (Universal

Quasichemical Activity Coefficients) abgeleitet, welche die rechnerischen Grundlagen bildet. Während bei UNIQUAC stoffspezifische Parameter verwendet werden müssen, die vorher bestimmt wurden, sagt UNIFAC diese Parameter vorher.

Für diese Vorhersage wird die UNIQUAC-Gleichung (1) genutzt, welche aus zwei Arten von Beiträgen besteht.

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (1)$$

Der kombinatorische Anteil γ_i^C ergibt sich dabei aus Gleichung (2) mit dem Volumenanteil pro Molanteil V_i (3) und dem Oberflächenanteil pro Molanteil F_i (4).

$$\ln \gamma_i^C = 1 - V_i + \ln V_i - 5 \cdot q_i \cdot \left(1 - \frac{V_i}{F_i} + \ln \frac{V_i}{F_i} \right) \quad (2)$$

$$V_i = \frac{r_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (3)$$

$$F_i = \frac{q_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (4)$$

Neben den Molanteilen x_i werden somit nur noch die relativen van der Waalsschen Größen r_i und q_i benötigt, welche über tabellierte relative van der Waalssche Gruppenvolumina R_k und Gruppenoberflächen Q_k nach den Gleichungen (5) und (6) berechnet werden können.

$$r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k \quad (5)$$

$$q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k \quad (6)$$

Bei den beiden Gleichungen ist $v_k^{(i)}$ die Anzahl der Strukturgruppen vom Typ k im Molekül i .

Der Restanteil γ_i^R setzt sich additiv aus verschiedenen Gruppenaktivitätskoeffizienten Γ_k zusammen und wird wie in Gleichung (7) dargestellt berechnet.

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k v_k^{(i)} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}) \quad (7)$$

Die Gruppenaktivitätskoeffizienten der Mischung Γ_k als auch des Reinstoffes $\Gamma_k^{(i)}$ werden wie bei UNIQUAC über Gleichung (8) dargestellt.

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \Theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\Theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \Theta_n \Psi_{nm}} \right] \quad (8)$$

Der Oberflächenanteil Θ_m und der Molanteil x_m der Gruppen m werden nach den Formeln (9) und (10) berechnet, während Ψ_{nm} wie in Gleichung (11) definiert ist.

$$\Theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad (9)$$

$$X_m = \frac{\sum_j v_m^{(j)} x_j}{\sum_j \sum_n v_n^{(j)} x_j} \quad (10)$$

$$\Psi_{nm} = \exp\left(-\frac{a_{nm}}{T}\right) \quad (11)$$

Der Parameter a_{nm} steht für die Wechselwirkungen der Gruppe n mit der Gruppe m . Somit werden für jede Gruppenkombination die Parameter von a_{nm} und a_{mn} benötigt^[12]. Diese Parameter können nur experimentell ermittelt werden. In der Literatur [8], [12], [14] sind Tabellen mit den Werten für a_{nm} als auch für R_k und Q_k zu finden.

Die Liste der Hauptgruppen wie beispielsweise CH_2 oder $\text{C}=\text{C}$ wird immer weiter ergänzt. In CHEMCAD besteht die Möglichkeit Hauptgruppen zu aktivieren und zu deaktivieren, um die Übersichtlichkeit zu bewahren. Mit steigender Anzahl an Hauptgruppen wächst auch die Kombinationsvielfalt. Zudem sind die experimentell zu ermittelnden Parameter noch nicht vollständig für alle Hauptgruppen bestimmt. Abbildung 6 zeigt für welche Gruppenkombinationen Parameter vorhanden sind.

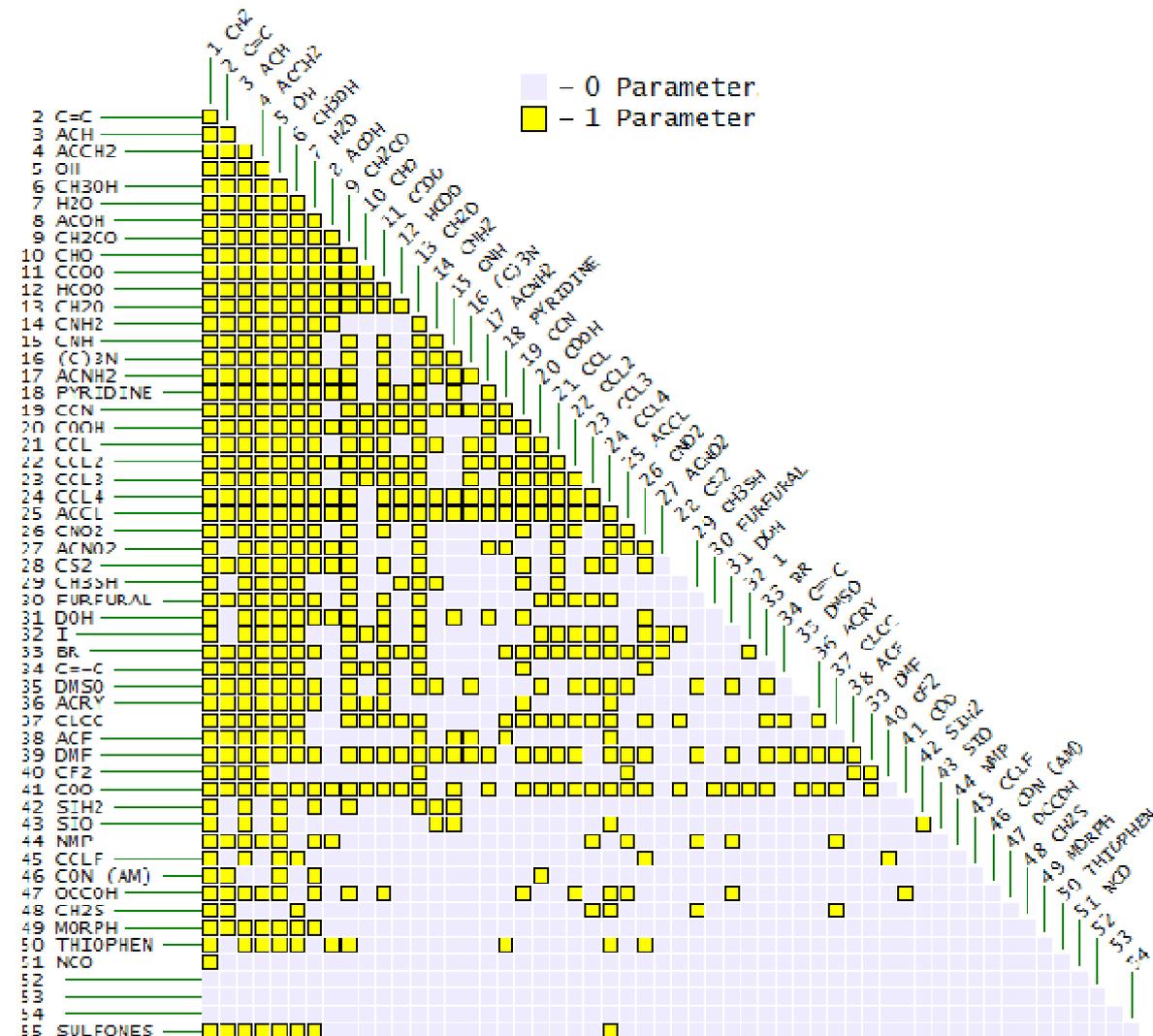


Abbildung 6: Letzte veröffentlichte Parametermatrix der UNIFAC-Gruppen Stand 2010 (nach [4])

2.2.3 Simulationen in CHEMCAD

Für Simulationen in CHEMCAD werden zuerst unter Format → Engineering Units... die Einheiten eingestellt. Es ist entweder Common SI oder Formal SI zu wählen. In allen Fällen können die verschiedenen Einheiten individuell angepasst werden. Danach werden die zu verwendenden Komponenten mit Select Components ausgewählt. Dabei werden auch Simulationseigenschaften festgelegt, wie beispielsweise das Modell, welches verwendet wird. Durch Erstellen des zu simulierenden Prozesses über die Symbole aus der rechten Auswahlpalette kann die Simulation starten. Dafür werden die Eingangsströme definiert. Vor Beginn der Simulation können nach Definieren der Eingangsströme schon Darstellungen der Stoffstromeigenschaften durchgeführt werden.

CHEMCAD bietet die Möglichkeit den gesamten Prozess oder einzelne Teilschritte (Unitops) zu simulieren. Mit einer Sensitiv Study kann der Prozess analysiert werden. Dabei können bis zu 2 Werte in Stoffströmen oder in Unitops über einen ausgewählten Bereich verändert werden. Die Auswirkungen sind mit bis zu 12 Variablen nachverfolgbar. Die Ergebnisausgabe erfolgt als:

- Grafik
- Wertetabelle
- EXCEL-File

Da CHEMCAD eine gute Verbindung zu MS-EXCEL bietet, können für Simulationen auch Interaktionen mit einem EXCEL-File genutzt werden. Es ist möglich, dass CHEMCAD Werte aus einer Tabelle übernimmt oder dorthin überträgt. Die Werte können innerhalb des EXCEL-Files verändert werden und somit kann eine Veränderung der Simulation erfolgen. Für eine Anpassung bzw. Extrapolation von Werten bietet das Tabellenkalkulationsprogramm bessere Möglichkeiten. Deshalb sind Rechnungen auszulagern und mit CHEMCAD nur die Simulationen durchzuführen.

Bei den Simulationen können in CHEMCAD auch Optimierungen durchgeführt werden. Für diesen Fall kann unter Run → Optimization eine Analyse gestartet werden, wo verschiedene Variablen auf ein Minimum oder Maximum gebracht werden können.

Wenn während einer Simulation Fehler auftreten gibt es Warnungen und ggf. wird die Simulation abgebrochen. Tritt der Fehler bei einer Unitops auf, wird die Zahl dieses Teilschrittes rot markiert. Wird die Zahl gelb markiert, wird ein Fehler angezeigt, führt aber nicht zum Abbruch der Simulation. Stoffströme, die für eine Simulation nicht erforderlich sind, oder mit denen es Probleme gibt, werden ebenfalls rot dargestellt. Durch Schneiden dieser Ströme oder Simulation der einzelnen Teilschritte nacheinander, kann versucht werden, das Problem zu beheben.

2.2.4 Anpassung Binärer Interaktions-Parameter

CHEMCAD verfügt über verschiedene Möglichkeiten die Wechselwirkungen zwischen Komponenten zu berücksichtigen. Eine Möglichkeit sind Interaktionsparameter, die für zwei Stoffe gelten und daher auch als binäre (lat. bina = paarweise) Interaktions-Parameter (BIP) bezeichnet werden. Diese werden als B_{ij} und B_{ji} in CHEMCAD beschrieben. Die Indizes i und j stehen dabei für jeweils einen der beiden Stoffe. Es werden dadurch die Abweichungen der Wechselwirkungen vom Idealzustand dargestellt. Bei einem Gemisch aus mehreren Stoffen ergibt sich eine BIP's-Matrix mit einer Null-Diagonale. Die Werte B_{ij} zur Beschreibung der Interaktion

von Stoff i mit Stoff j tauchen dabei oberhalb der Diagonale auf, und die Werte B_{ji} zur Beschreibung der umgekehrten Interaktion liegen unterhalb der Diagonalen.

Je nach Modell welches verwendet wird, können diese Werte unterschiedlich sein. CHEMCAD besitzt für bestimmte Stoffkombinationen und Modelle schon eingetragene Werte in einer System-Komponenten-DB. Häufig verwendete Modelle wie Peng-Robinson (PR), Soave-Redlich-Kwong (SRK) oder Non-Random-Two-Liquid (NRTL) nutzen als Aktivitätswert-Modelle diese Parameter. CHEMCAD kann je nach gewählten Stoffen Vorschläge für ein Modell unterbreiten, wobei auch die Anzahl der vorhandenen BIP's eine Rolle spielt. Liegt die Anzahl unter 50% wird automatisch ein Gruppenbeitragsmodell wie UNIFAC gewählt. Soll die Simulation aber mit BIP's durchgeführt werden oder einem bestimmten Modell wie bspw. NRTL, müssen die fehlenden Parameter ergänzt werden. Dafür stehen mehrere Möglichkeiten zur Verfügung. Allgemein ist dabei der folgende Pfad zu wählen: Thermophysical → Regress BIPs... Danach erscheint das Fenster welches in Abbildung 7 dargestellt ist. Jeder dort aufgeführte Punkt stellt eine Möglichkeit der BIP-Erstellung dar, jedoch nur bei Auswahl einer Regression von UNIFAC ist die Option „Regress all missing BIPs.“ wählbar. Bei Auswahl einer Option mit T..x sind eigene Daten verwendbar, d.h. diese können dann eingegeben und für die Regression genutzt werden.

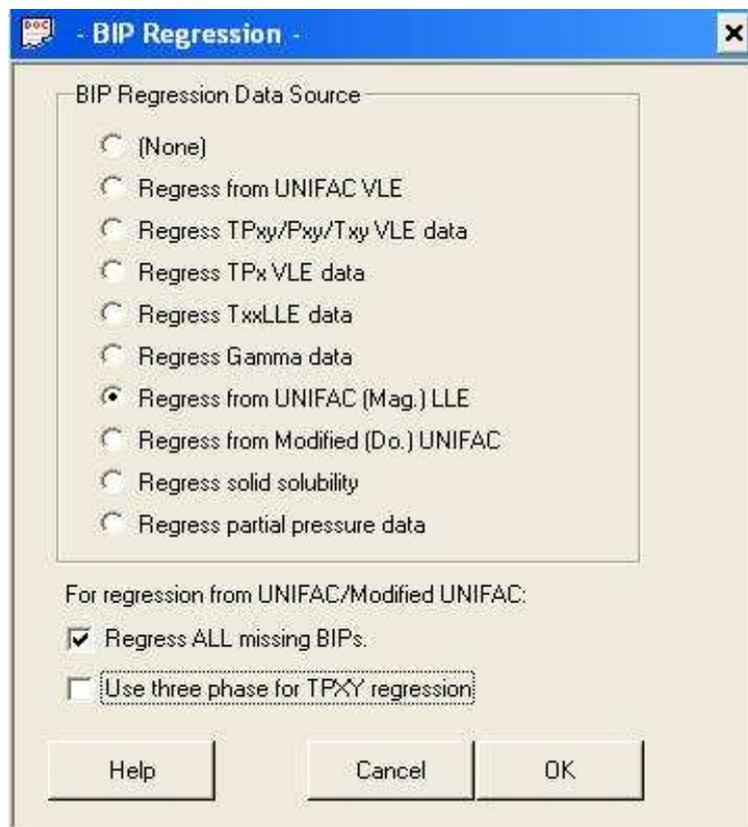


Abbildung 7: Möglichkeiten für die Regression von fehlenden BIP's in CHEMCAD

Nach Regression der BIP's können diese unter Thermophysical → Edit BIPs jederzeit erneut geändert werden. Auch ist eine Eintragung der Parameter in eine DB möglich, damit die erzeugten BIP's weiteren Simulationen zur Verfügung stehen und nicht jedes Mal erneut erstellt werden müssen. Durch diese Option besteht auch die Möglichkeit die Parameter zu verändern oder mehrere Einträge vorzunehmen. Auch sind mehrere Datenbanken mit verschiedenen BIP's zu den gleichen Stoffkombinationen möglich.

Die auf Grundlage von UNIFAC berechenbaren Werte für NRTL liegen im Bereich von -2500 bis 2500. Sie können für die Kombination B_{ij} und B_{ji} des gleichen Stoffpaares verschiedene Werte annehmen. Des Weiteren wird auch ein Wert für α_{ij} berechnet. Jedes Modell hat einen anderen Wertebereich und verschiedene Bezeichnungen der BIP's.

3. Simulation und Ergebnisse

Für ein geordnetes Vorgehen bei der Bearbeitung, waren viele Punkte zu berücksichtigen und zeitlich zu planen. Es wurde ein Ablauf erarbeitet, welcher durch das Schema in Abbildung 8 dargestellt ist.

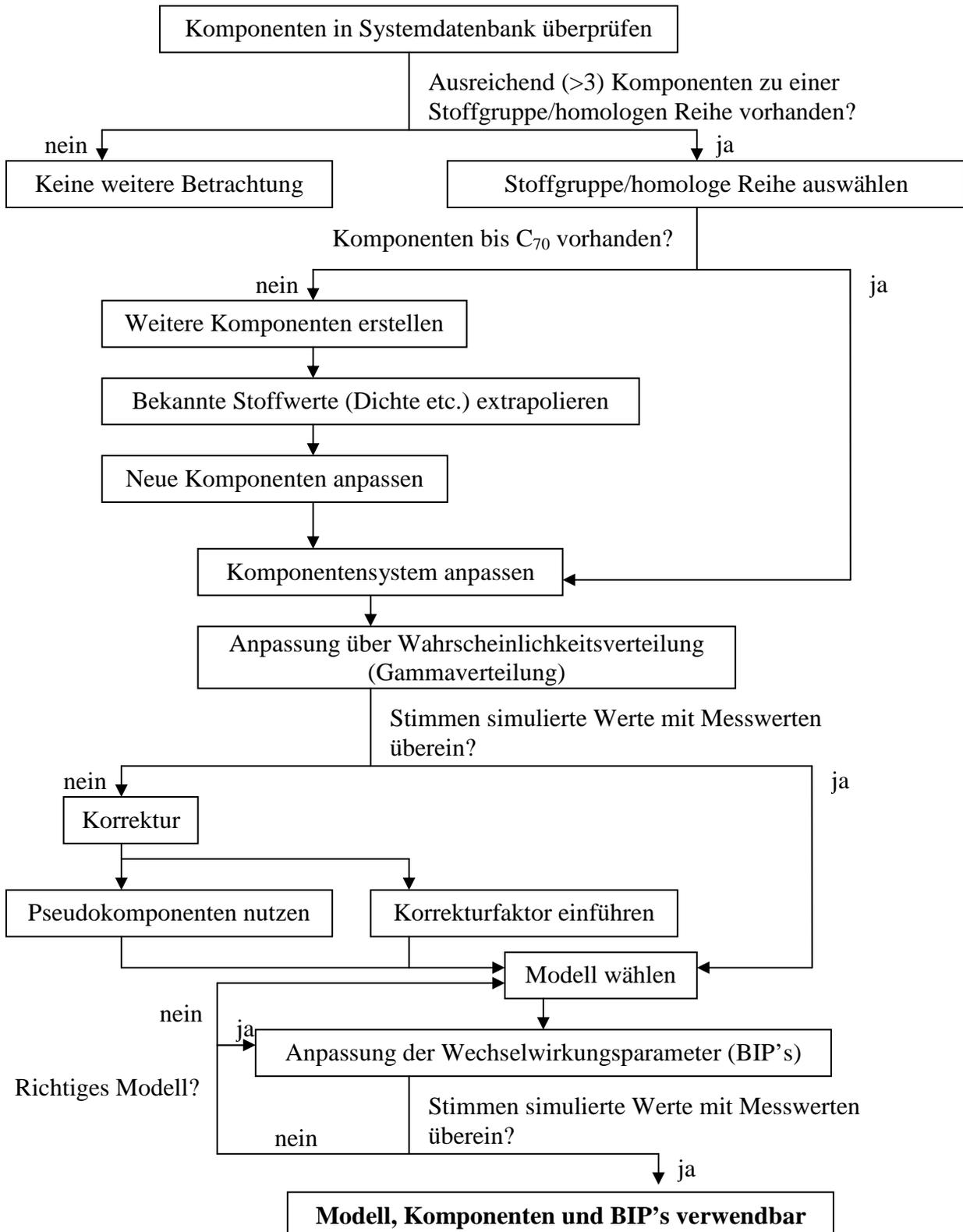


Abbildung 8: Schema zum Vorgehen bei der Abarbeitung der notwendigen Punkte für die Simulation

3.1 Erstellung und Anpassung der USER-Komponenten

Für die Simulation von realen Fällen mussten erst Komponenten erstellt werden, welche denen in den Vakuumdestillat-Fraktionen und dem DAO ähnlich sind. Das bedeutet, es wurde eine Datenbank aus Kohlenwasserstoffen angelegt, welche Paraffine, Isoparaffine, Naphthene und Aromaten beinhaltet. Das genaue Vorgehen ist unter 3.1.1 erläutert.

Nach der Erstellung dieser Komponenten mussten die durch UNIFAC erzeugten Werte noch den realen angepasst werden. Dazu wurden mit EXCEL Berechnungen durchgeführt, wie im Punkt 3.1.2 dargestellt.

3.1.1 Erstellung USER-Komponenten

Da die Komponenten für diese Arbeit als Grundlage für die Berechnungen dienen, bot sich eine extra DB an. Diese Datenbank wurde „Ausgangsdaten“ genannt, weil aus dieser die gewünschten Komponenten später ausgewählt werden sollten. Die Erstellung erfolgte aus dem Menüfenster wie es in Abbildung 5 unter Punkt 2.2.1.2 beschrieben ist. Eine schon vorhandene USER-DB wurde wegen der Übersichtlichkeit getrennt. Danach konnten die Komponenten direkt in die neue DB übertragen werden.

Das Kopieren von in der Systemdatenbank enthaltenen Komponenten war die Grundlage der neuen Datenbank. Dazu wurden Stoffe gesucht mit einer C-Zahl von C_{15} bis C_{70} und nur Kohlenwasserstoffe. Heteroatome wie Sauerstoff, Stickstoff oder Schwefel wurden aus Gründen der Vereinfachung nicht berücksichtigt. Paraffine und Isoparaffine wurden durch die einfache Summenformel C_nH_{n+2} als erstes aus der DB entnommen. Dafür wurde unter dem Menü Thermophysical → Component Database → Clone Component gewählt. Aus dem sich öffnenden Fenster konnte durch Angabe der Summenformel bspw. $C_{15}H_{32}$ der Stoff N-Pentadecan kopiert werden. Dabei musste darauf geachtet werden, dass alle Stoffe mit N- (für Normal-Paraffin) anfangen. Die Isoparaffine mit gleicher Summenformel wurden mittels des „Next“-Befehls ermittelt, indem auf die genaue Formel und den Namen geachtet wurde. Zahlenangaben wie 2,2 oder 4,6 vor dem eigentlichen Namen waren Anzeichen für ein Isoparaffin. Monocyclische Naphthene haben die Summenformel C_nH_n und konnten mit demselben Vorgehen ebenfalls aus der Systemdatenbank übernommen werden. Dabei musste jedoch beachtet werden, dass nicht Moleküle mit einer Doppelbindung (Olefine) kopiert werden. In der mitgelieferten DB waren nur Naphthene mit einem 5-Ring und unverzweigter Kette enthalten. Schwieriger zu bestimmen waren die Aromaten. Diese wurden aus den verbliebenen

Kohlenwasserstoffen ohne Heteroatome durch namentlichen Abgleich herausgefiltert.

Insgesamt wurden 16 Aromaten (C_6 bis C_{24}), 7 Naphthene (C_{15} bis C_{21}), 2 Isoparaffine (C_{16} und C_{30}) und 18 Paraffine (C_{15} bis C_{36}) der Datenbank entnommen. Da in keiner Stoffgruppe C-Zahlen von 40 erreicht wurden, mussten noch Komponenten ergänzt werden. Durch die große Anzahl an vorhandenen Paraffinen und unter Nutzung der homologen Reihe, war es kein Problem die fehlenden Paraffine bis C_{70} zu erzeugen. Dazu wurde wieder unter dem Menü Thermophysical → Component Database → Create new Component gewählt. Das sich daraufhin öffnende Fenster ist in Abbildung 9 dargestellt.

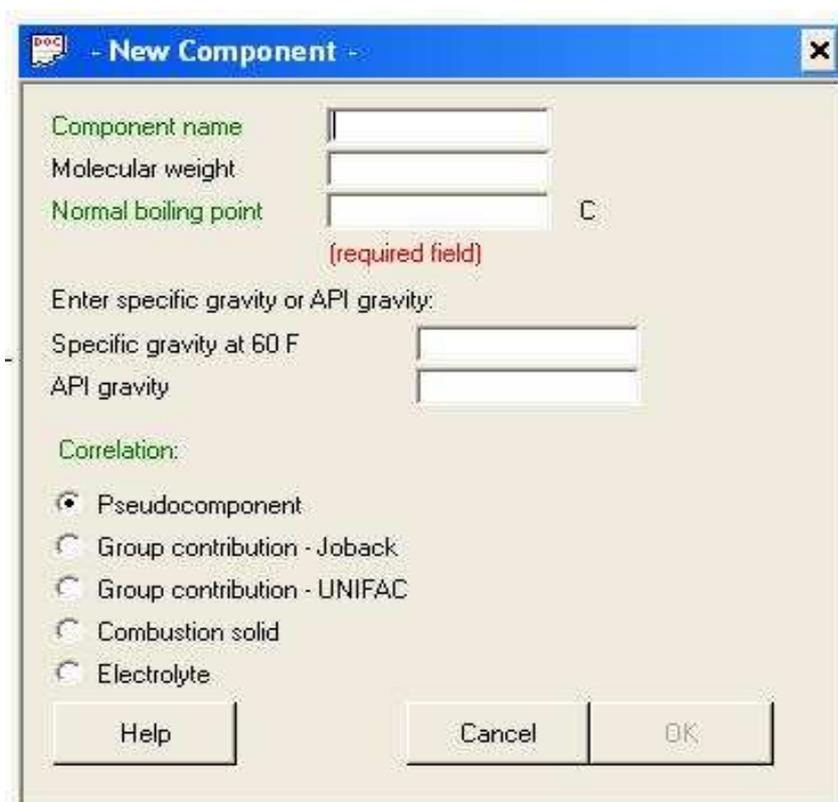


Abbildung 9: Erstellungsfenster für neue Komponenten in CHEMCAD

Im ersten Feld wurde die Bezeichnung für den neuen Stoff eingegeben. Standardmäßig ist unter Correlation: Pseudocomponent eingestellt, welche aber auf Group Contribution - UNIFAC zu ändern war. Nach Erstellung der ersten Komponente ist bei den folgenden diese Methode schon voreingestellt und unter Name ist der der Vorkomponente eingetragen. Die beiden Angaben zu Name und Correlationsmethode sind nötig, während der Rest auch später geändert und ergänzt werden kann. Über die UNIFAC-Methode konnten auch andere Stoffe ergänzt werden indem nur die Struktur des Moleküls bekannt sein musste. Eine Liste aller Stoffe in der Datenbank ist als Anlage beigefügt.

Um die Datenbank übersichtlich zu halten, wurde eine Namensstruktur ausgearbeitet, woran schnell erkennbar ist:

1. um welchen Stoff es sich handelt (Paraffin, Aromat etc.)
2. wie viele Kohlenstoffatome vorliegen
3. aus wie vielen Ringen der Stoff besteht (bei Aromaten und Naphthenen)
4. Unterscheidung von Iso-Strukturen

Die Realisierung des ersten Punktes erfolgte durch Nutzung der Anfangsbuchstaben der Stoffgruppen als Beginn der Stoffbezeichnung. Das bedeutet P = Paraffin, I = Isoparaffin, N = Naphthen und A = Aromat. Die Kohlenstoffanzahl wurde mit einem großen C und der Nummer der Atome ausgedrückt, z.B. PC36 für ein Paraffin mit 36 C-Atomen. Punkt 3 ist wichtig für die Unterscheidung von Aromaten und Naphthenen bei gleicher Kohlenstoffanzahl, aber verschiedener Ringzahl. Daher wurde diese mittels großem R und der Anzahl nach einem Unterstrich () angegeben. Nach einem weiteren Unterstrich erfolgte die Aufzählung der UNIFAC-Gruppen zur Differenzierung der Struktur. Damit sieht ein Beispiel für die Benennung eines Stoffes wie folgt aus:

Bsp.:

AC20_R1_1AC_5ACH_1CH3_13CH2

1 2 3 4

Wie vielleicht schon ersichtlich ist, gibt es bei dieser Art der Benennung keine Unterscheidung der Ringstruktur. Ob es sich um einen 5, 6 oder andersartigen Ring handelt ist aus der Bezeichnung des Ringes nicht erkennbar. Jedoch kann durch die Angabe der UNIFAC-Gruppen als Punkt 4 die Struktur heraus gefunden werden und auch die Art der Ringe. Damit ergibt sich für das obige Beispiel, dass es sich dabei um einen Aromaten handelt mit insgesamt 20 C-Atomen, einem 6-Ring und einer unverzweigten Kette aus 14 C-Atomen (13 CH₂ und 1CH₃ Gruppe). Eine genauere Anmerkung des Autors dazu ist im Anhang.

Wie schon im Punkt 2.2.1.2 angedeutet, ist eine Editierung von Komponenten erst nach Auswahl dieser über „Select Components“ möglich. Durch Auswahl dieses Befehls öffnet sich ein zwei-geteiltes Fenster wie in Abbildung 10 zu sehen. Auf der linken Seite sind alle verfügbaren Stoffe der verbundenen Datenbanken aufgelistet. Die rechte Seite ist zu Beginn leer. Durch Auswahl des gewünschten Stoffes auf der linken Seite und Drücken des Pfeil (>) Buttons wird die Komponente ausgewählt und auf der rechten Seite angezeigt.

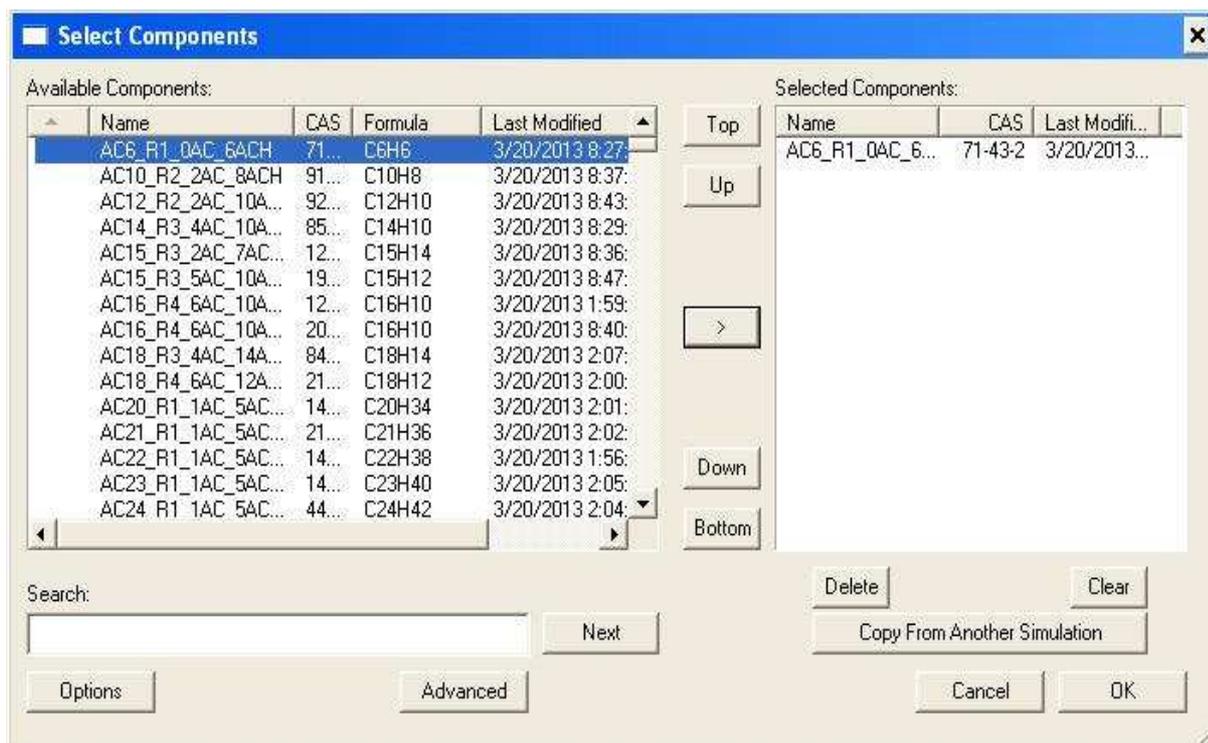


Abbildung 10: Komponentenauswahlfenster bei CHEMCAD

Kopierte Komponenten erhalten als Name ein ‚Clone‘ vor den ursprünglichen Namen. Daher war es notwendig alle kopierten Stoffe auszuwählen und zu editieren. Während bei diesen nur der Name verändert wurde, wurden bei neu erstellten Stoffen auch weitere Angaben wie die Summenformel oder wenn bekannt der Schmelzpunkt, das Molekulargewicht etc. erstellt. Das war der letzte Schritt um die Komponenten fertig zu stellen.

Bei Bedarf kann die so erhaltene Datenbank durch weitere Stoffe ergänzt und vervollständigt werden. Es muss jedoch darauf geachtet werden, dass bei den meisten Simulationen Hauptkomponenten wichtig sind, mit denen gerechnet wird und nicht die Masse an Einzelkomponenten entscheidend ist. Daher war es auch schwierig festzulegen, welche fehlenden Komponenten neu erstellt werden sollten.

3.1.2 Anpassung der USER-Komponenten-Eigenschaften

Die Anpassung der neu erstellten Komponenten musste erfolgen, da die UNIFAC-Methode nur für grobe Abschätzungen dient. Dies ist gut erkennbar an den Paraffindichten der Reinstoffe. Die Abschätzung, welche CHEMCAD über UNIFAC liefert, ist dabei niedriger als im realen Fall. Dies trifft auch auf andere Werte zu, wie z.B. die Viskosität.

3.1.2.1 Paraffine

a) Dichte:

Die Anpassung erfolgte mittels MS-EXCEL. Dazu wurden von den kopierten Komponenten die Werte für die Dichten bei einer bestimmten Temperatur (15 °C) übertragen und über eine Trendlinie gefittet. Nach der Funktion (siehe Tabelle 2) wurden die anderen Paraffine berechnet. Die so erhaltenen Werte waren Anhaltspunkt für weitere Berechnungen. Jede Stoffeigenschaft wird in CHEMCAD durch Funktionen beschrieben. Dichte und Viskosität sind beispielsweise temperaturabhängig, weshalb Funktionen mit Parametern verwendet werden, die diese Abhängigkeit wiedergeben. Als erstes wurde versucht die Dichtefunktion per gezeigter Formel (12) für die neu erstellten Komponenten zu ermitteln.

$$Y = \frac{A}{B \left(1 + \left(1 - \frac{T}{C} \right)^D \right)} \quad (12)$$

A, B, C, D sind die individuellen Parameter, welche für die neu erstellten Stoffe zu bestimmen waren. Dazu wurden die bekannten Parameter in EXCEL übertragen und durch Funktionen ein Zusammenhang hergestellt. Abbildung 11 zeigt die erhaltenen Funktionen.

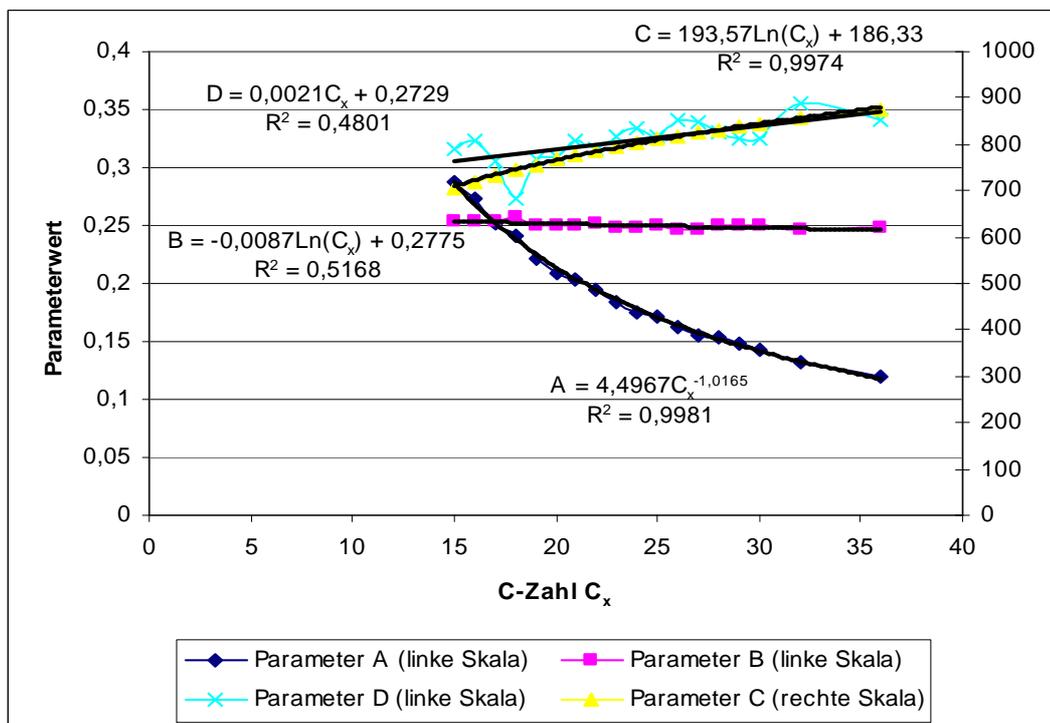


Abbildung 11: Parameterermittlung für die Anpassung der Dichten von Paraffinen

Tabelle 2: Zusammenfassung der ermittelten Funktionen für die Dichte bei 15 °C und die Parameter A-D in Abhängigkeit der C-Zahl C_x

Nr.	Name	Funktion	Bestimmtheit
1	Dichtefunktion	$\rho = 55,393 \cdot \ln(C_x) + 623,4$	$R^2 = 0,9837$
2	Parameter A	$A = 4,4967 \cdot C_x^{-1,0165}$	$R^2 = 0,9981$
3	Parameter B	$B = -0,0087 \cdot \ln(C_x) + 0,2775$	$R^2 = 0,5168$
4	Parameter C	$C = 193,57 \cdot \ln(C_x) + 186,33$	$R^2 = 0,9974$
5	Parameter D	$D = 0,0021 \cdot C_x + 0,2729$	$R^2 = 0,4801$
6	Parameter D	$D = 0,0013 \cdot C_x + 0,297$	$R^2 = 0,9981$

Wie aus der Abbildung 11 und der Tabelle 2 zu erkennen ist, gelang die Funktionsbestimmung für 2 Parameter problemlos, für 2 andere jedoch nicht. Parameter A konnte sehr gut durch eine Potenzialfunktion beschrieben werden. Auch Parameter C war sehr gut durch eine logarithmische Funktion zugänglich. Die anderen beiden Parameter waren auf Grund ihrer starken Schwankungen jedoch nur schlecht durch Funktionen beschreibbar. Eine logarithmische Abhängigkeit von Parameter B erzielte dabei noch die beste Anpassung mit $R^2 = 0,5168$. Es wurde somit die Funktion, wie in Tabelle 2 angegeben, verwendet. Bei D ergab die Möglichkeit einer linearen Abhängigkeit die größte Übereinstimmung. Die Funktion ergibt dabei durchaus Sinn, auch wenn die Übereinstimmung sehr niedrig ist. Bei Betrachtung der Werte liegen diese alle im Bereich von 0,30 bis 0,35 mit Ausnahme einiger Ausreißer. Zudem kommt es auf das Zusammenspiel aller Parameter an, um die Dichtefunktion der neuen Stoffe gut zu beschreiben. Daher werden die so bestimmten Werte mit den vorher ermittelten Werten bei $T = 15 \text{ °C}$ verglichen. Die vorherigen Werte sind dabei die Soll-Werte, die durch die Funktion (12) mit den ermittelten Parametern erreicht werden sollen. Abbildung 12 gibt den Sachverhalt für die aus der DB-Funktion mit bekannten Parametern (türkis) und die der neu bestimmten Parameter (gelb & blau) wieder.

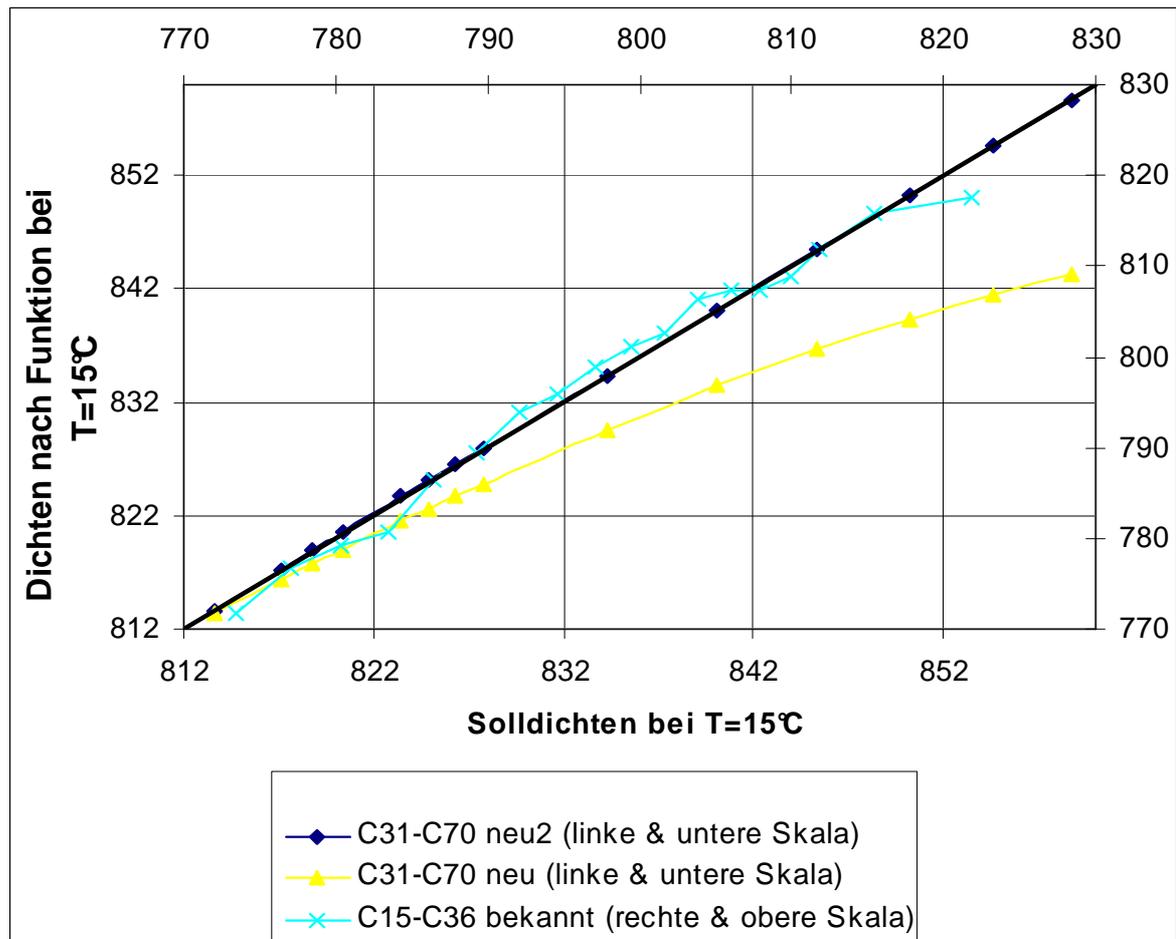


Abbildung 12: Vergleich der Soll-Ist Werte bei $T = 15\text{ °C}$ für die aus der System-Datenbank bekannten Funktionen (türkis) und die neu ermittelten (blau und gelb)

Die türkise Linie zeigt indirekt, wie gut die ermittelte Dichtefunktion (Tabelle 2 Nr. 1) die aus der DB errechneten Werte beschreibt. Für die bessere Sichtbarkeit wurden diese Werte auf die Sekundärachse gelegt (Skalierung rechts und oben). Die gelbe Linie stellt dabei die Beschreibung mit der linearen Funktion Nr. 5 aus Tabelle 2 dar. Da aus der Grafik erkennbar ist, dass alle Werte teilweise recht weit unterhalb der Sollwerte liegen, wurde über Nutzung des Solver eine weitere Funktion (Abbildung 12 blau) erstellt. Dazu wurden für jede Dichte die Werte für Parameter D ermittelt und in einem Diagramm gefittet. Die so erhaltene Funktion ist in Tabelle 2 als Nr. 6 angegeben. Diese Funktion beschreibt die bekannten Parameter D mit einem $R^2 = 0,9981$ besser als die Funktion Nr. 5 mit $R^2 = 0,4801$. Aus Abbildung 12 ist erkennbar, dass Funktion Nr. 6 eine starke Verbesserung der Dichten ermöglicht, welche damit fast die Sollwerte erreichen.

b) Viskosität.

Neben der Dichte wurde auch für die Viskosität nach der Funktion für die neuen Komponenten gesucht. Die Parameterwerte der vorhandenen Komponenten gaben

auf den ersten Blick ein großes Streuungsmuster wieder. Polynomische Gleichungen 2. Grades gaben dabei noch die beste Anpassung, wie in Abbildung 13 zu erkennen.

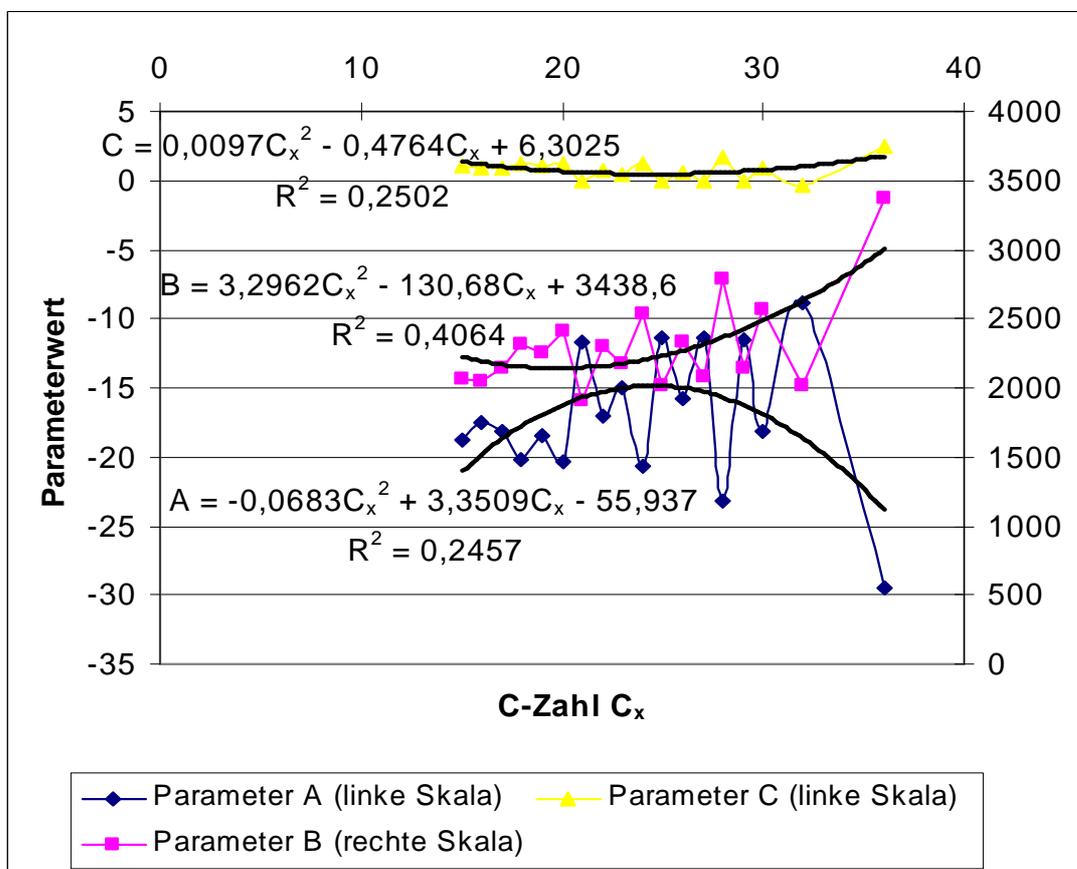


Abbildung 13: Die Parameter A - C für die Viskosität von Paraffinen mit Trendlinie

Bei den R^2 dieser Polynome aus Abbildung 13 ist eine Extrapolation für andere Werte sehr riskant. Deshalb wurde, ähnlich wie bei der Ermittlung der Dichte, der Solver genutzt, um die Parameter der höheren Stoffe zu ermitteln und daraus dann eine Funktion abzuleiten. Das Ergebnis ist in Abbildung 14 dargestellt. Dabei wurde auch geprüft ob es einen Unterschied gibt zwischen Komponenten des Bereiches C_{30} bis C_{50} und C_{50} bis C_{70} . Vor allem bei Parameter A ist der starke Trend erkennbar, während die Funktion für Parameter B als „unveränderlich“ angenommen wurde.

Somit war es letztlich gut möglich Vorhersagen für die Parameter zu treffen, obwohl es aus Abbildung 13 erst nicht denkbar war. Die Art der Funktion, Polynom 2. Grades, stimmte aber mit dem Endergebnis überein. Mit den aus den Funktionen (Tabelle 3) erhaltenen Parametern, konnte nun die Viskositätsfunktion aus CHEMCAD (13) für die neuen Komponenten genutzt werden.

$$Y = \exp \left(A + \frac{B}{T} + C \cdot \ln(T) + D \cdot T^E \right) \quad (13)$$

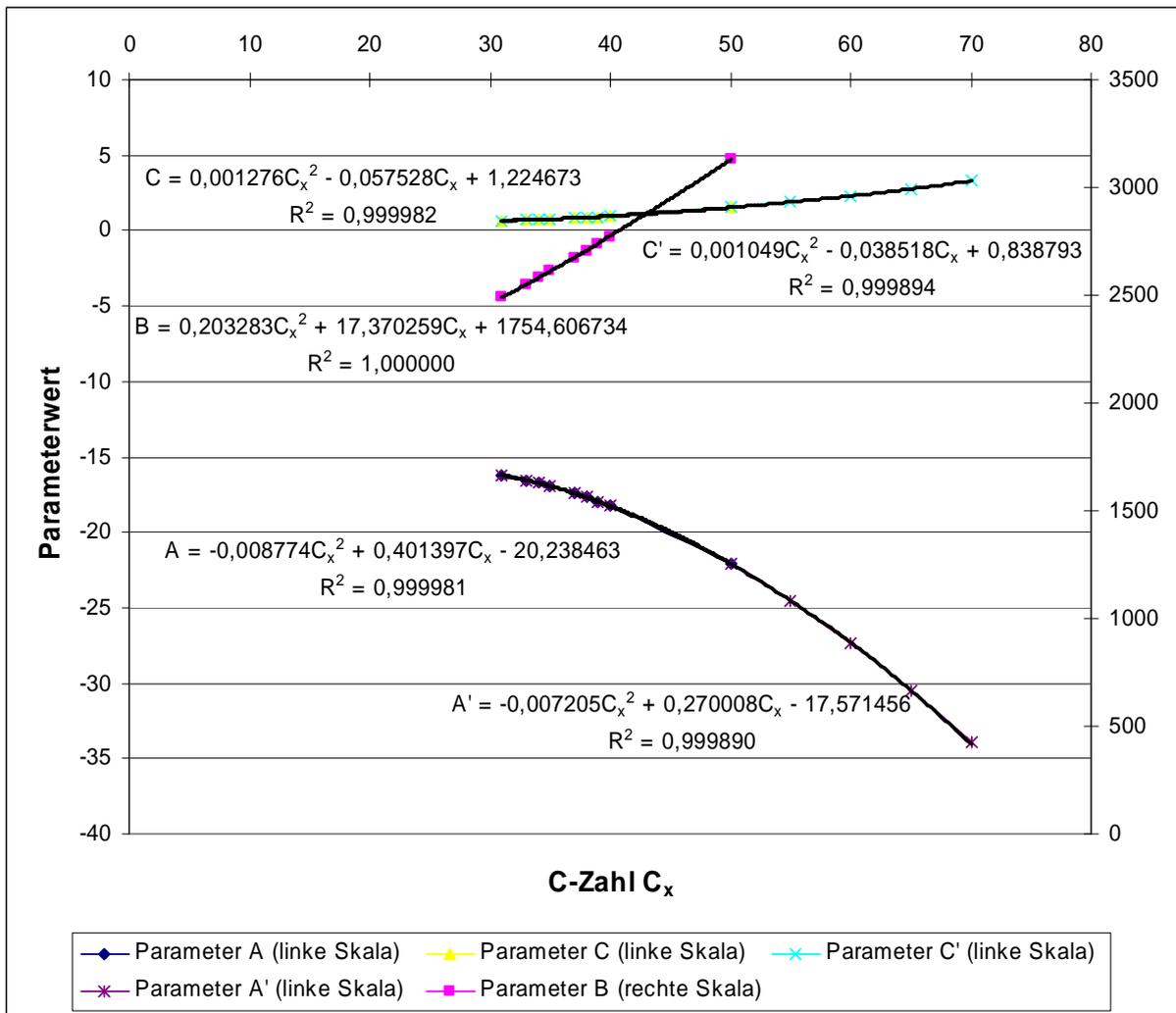


Abbildung 14: Über Solver ermittelte Parameterwerte mit dazugehörigen Trendlinien

Tabelle 3: Zusammenfassung der ermittelten Funktionen für die Viskosität bei 40 °C und 100 °C sowie der Parameter A-C

Nr.	Name	Funktion	Bestimmtheit
1	Viskositätsfunktion 40 °C	$v_{40} = 0,0024 \cdot C_x^{2,4731}$	$R^2 = 0,9976$
2	Viskositätsfunktion 100 °C	$v_{100} = 0,0027 \cdot C_x^{2,1009}$	$R^2 = 0,9992$
3	Parameter A	$A = -0,0088 \cdot C_x^2 + 0,4014 \cdot C_x - 20,2385$	$R^2 = 0,99998$
4	Parameter A'	$A' = -0,0072 \cdot C_x^2 + 0,27 \cdot C_x - 17,5715$	$R^2 = 0,99989$
5	Parameter B	$B = 0,2033 \cdot C_x^2 + 17,3702 \cdot C_x + 1754,6$	$R^2 = 1$
6	Parameter C	$C = 0,0013 \cdot C_x^2 - 0,0575 \cdot C_x + 1,2247$	$R^2 = 0,99998$
7	Parameter C'	$C' = 0,00105 \cdot C_x^2 - 0,0385 \cdot C_x + 0,8388$	$R^2 = 0,99989$

c) Siedetemperatur.

Um die Siedekurven möglichst genau nachzubilden, musste ebenfalls die Siedetemperatur angepasst werden. Dabei war es jedoch nicht so schwierig wie bei Dichte oder Viskosität, da die Siedetemperatur ein fester Wert ist, der nur als Basisgröße eingetragen werden musste. Aus diesem Grund reichte eine

Extrapolation der gegebenen Werte im Bereich C_{15} bis C_{36} um eine entsprechende Funktion zu ermitteln. Nach der Funktion $T_b = 259,17\ln(C_x) - 432,19$ mit $R^2 = 0,9999$ wurden dann die Siedetemperaturen der neu erstellten Stoffe festgelegt.

3.1.2.2 Aromaten

a) Dichte:

Wie bei den Paraffinen war auch für die neu erstellten Aromaten die Ermittlung der Dichtefunktion bzw. der Parameter dafür notwendig. Das Vorgehen dafür entsprach dem der Paraffine, da ebenfalls Gleichung (12) Grundlage war. Deshalb wurden auch zuerst alle Parameter grafisch dargestellt und eine Trendlinie ermittelt (Abbildung 15).

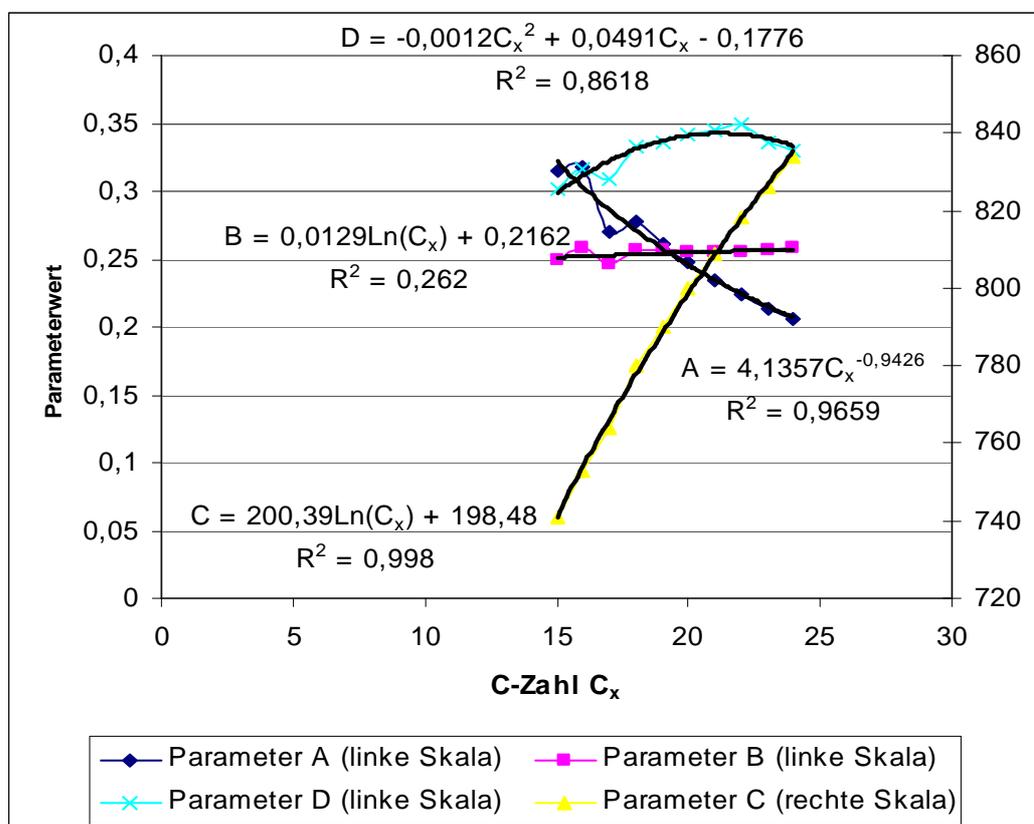


Abbildung 15: Parameterermittlung für die Anpassung der Dichten von Aromaten

Auch bei den Aromaten sind die Parameter B und D diejenigen mit der schlechtesten Anpassung. Es wurde versucht die Art der Trendlinienfunktion beizubehalten. Bei den Parametern A-C wurden dadurch auch die höchsten R^2 erreicht. Nur bei Parameter D konnte durch Änderung von einer linearen zu einer polynomischen Funktion eine erhebliche Steigerung des Bestimmtheitsmaßes erreicht werden. Bei linearer Funktion $R^2 = 0,5502$, bei Polynom Grad 2 $R^2 = 0,8618$. Die Einbeziehung von Werten aus dem API technical data book für homologe Aromaten von C_9 bis C_{14}

und auch die Ermittlung der Werte für D über eine Solveranpassung folgten dem polynomischen Trend wie in Abbildung 16 (gelb und pink) zu erkennen.

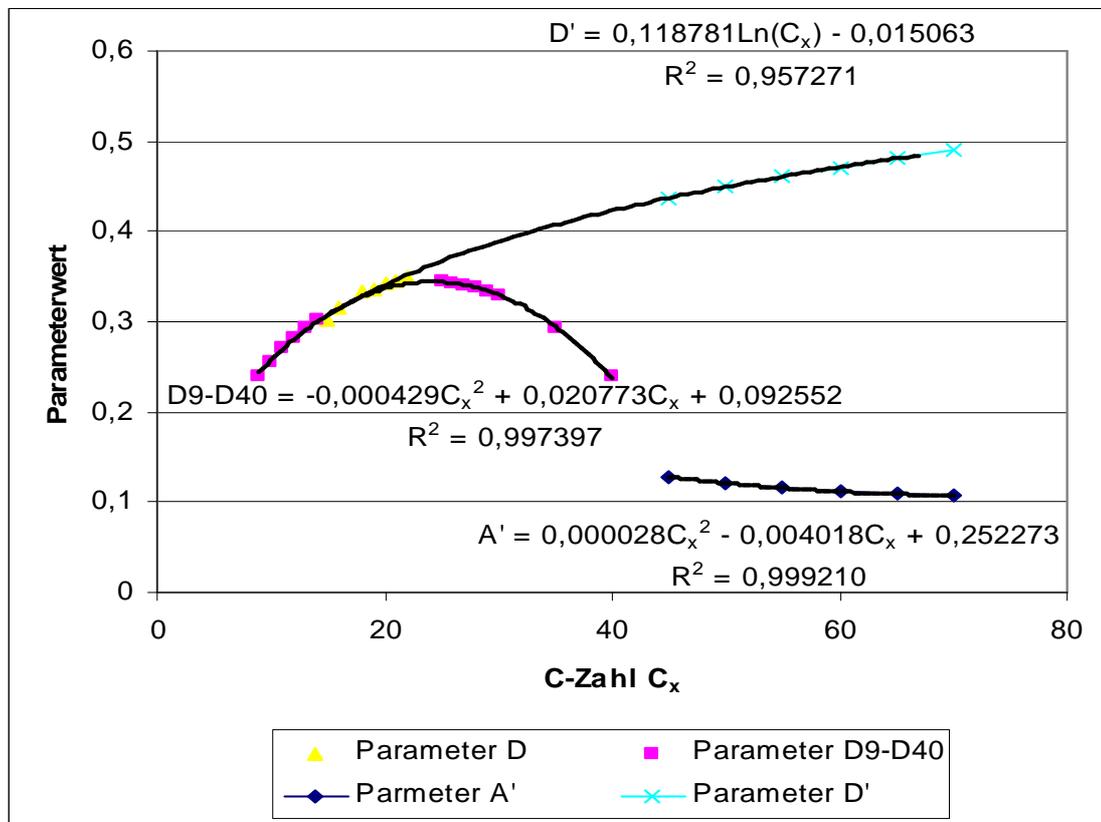


Abbildung 16: Über Solver ermittelte Parameterwerte mit dazugehörigen Trendlinien

Für die Komponenten bis C_{40} ist die polynomische Anpassung noch möglich. Jedoch für höhere bis C_{70} würde der Parameter negativ, was bei Temperaturerhöhung zu einem Anstieg der Dichte führen würde. Dies wäre falsch, weshalb für diesen hohen Bereich eine andere Funktion gesucht wurde. Bei Weglassen der gegebenen Werte für C_{23} & C_{24} und Einbeziehen der Werte von C_{42} bis C_{70} war eine logarithmische Trendlinie möglich. Bei logarithmischem Verlauf von D war jedoch auch eine andere Anpassung von Parameter A notwendig (blaue Punkte). Somit wurden für verschiedene C-Bereiche unterschiedliche Funktionen für die Parameter entwickelt. Alle verwendeten Funktionen sind Tabelle 4 zu entnehmen.

Tabelle 4: Zusammenfassung der ermittelten Funktionen für die Dichte bei 15 °C sowie der Parameter A-D für den Bereich C_{15} bis C_{70}

Nr.	Name	Funktion	Bestimmtheit
1	Dichtefunktion 15 °C	$\rho = 0,1277 \cdot C_x^2 - 4,945 \cdot C_x + 904,91$	$R^2 = 0,9371$
2	Parameter A C_{15} - C_{40}	$A = 4,1357 \cdot C_x^{-0,9426}$	$R^2 = 0,9659$
3	Parameter A' C_{41} - C_{70}	$A' = 0,000028 \cdot C_x^2 - 0,004018 \cdot C_x + 0,252273$	$R^2 = 0,99921$

4	Parameter B C ₁₅ -C ₇₀	$B = 0,0129 \cdot \ln(C_x) + 0,2162$	$R^2 = 0,262$
5	Parameter C C ₁₅ -C ₇₀	$C = 200,39 \cdot \ln(C_x) + 198,48$	$R^2 = 0,998$
6	Parameter D C ₁₅ -C ₄₀	$D = -0,000434 \cdot C_x^2 + 0,021056 \cdot C_x + 0,089401$	$R^2 = 0,98488$
7	Parameter D' C ₄₁ -C ₇₀	$D' = 0,118781 \cdot \ln(C_x) - 0,015063$	$R^2 = 0,95727$

Wie bei den Paraffinen wurde auch bei den Aromaten ein Vergleich vorgenommen, um die Güte der erreichten Anpassung zu beurteilen. Es wurden wieder die durch die Funktion Nr. 1 aus Tabelle 4 erhaltenen Werte für die Dichte als Sollwerte für die neuen Komponenten genutzt und die aus den Parametern erhaltenen Funktionswerte als Vergleich. Auch wurde wieder die Genauigkeit der Funktion Nr. 1 überprüft. Anders als bei den Paraffinen handelt es sich diesmal um eine polynomische Funktion 2. Grades und nicht um eine logarithmische Funktion. Dies kann der Grund dafür sein, warum die Funktionen der Parameter A (Bereich C₄₁-C₇₀) oder Parameter D (Bereich C₁₅-C₄₀) ebenfalls polynomischen Charakter haben. Abbildung 17 stellt dabei den Verlauf der bekannten Dichten von C₉ bis C₂₄ dar.

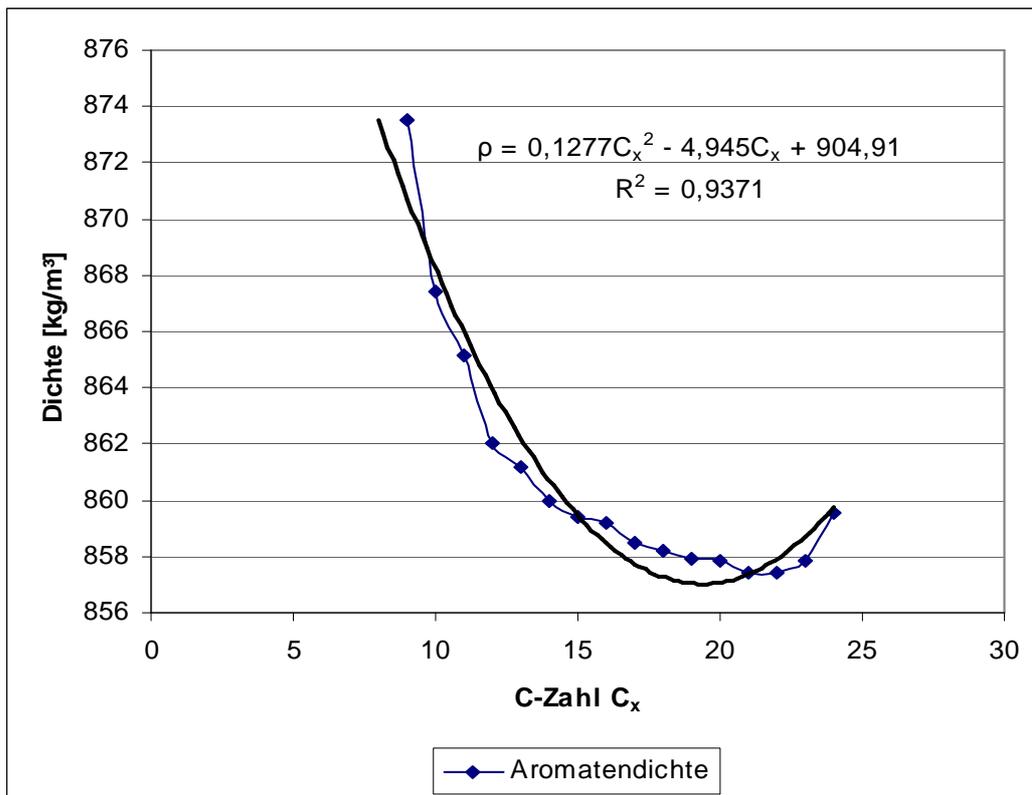


Abbildung 17: Dichtewerte bei T = 15 °C für die aus dem API technical data book entnommenen Aromaten mit Trendlinie

Das Absinken der Dichte im Bereich von C₉ bis C₂₁ ist deutlich sichtbar. Da es sich bei den Homologen dieser Aromaten um einen Benzolring mit Paraffinkette handelt,

wäre ein Abfall der Dichte damit erklärbar, dass die Dichte von Benzol mit 883 kg/m^3 um einiges höher liegt als bei Paraffinen. Der Einfluss der zunehmenden Kettenlänge mit steigender C-Zahl führt später dann zur Zunahme der Dichte.

Dieses komplexe Verhalten konnte durch die Parameterermittlung gut nachgebildet werden. Vor allem auf Grund der vorhandenen Ausgangswerte ist eine Anpassung möglich gewesen. Eine ähnliche homologe Aromatenreihe mit einem C₅-Ring hatte weniger Ausgangsstoffe. Da sich die Stoffwerte sehr ähnlich waren, wurde für diese Masterarbeit auf die Aufnahme dieser Komponenten in die Stoffdatenbank verzichtet.

b) Viskosität:

Ähnlich den Paraffinen konnte aus einer Trendlinienbestimmung der Ausgangswerte für die Parameter der Viskosität von den bekannten Stoffen keine genaue Funktion entnommen werden. Somit war auch in diesem Fall eine Ermittlung über Solverwerte notwendig. Wie schon bei der Dichte wurde es auch für die Viskosität notwendig 2 Bereiche zu definieren. Der erste Bereich beinhaltet dabei die C-Zahlen 25 bis 50, der zweite Bereich die Zahlen 51 bis 70. Alle Funktionen sind in Tabelle 5 zusammengefasst, wobei es für Parameter B keiner Aufteilung bedurfte.

Tabelle 5: Zusammenfassung der ermittelten Funktionen für die Viskosität bei 40 °C und 100 °C sowie der Parameter A-D

Nr.	Name	Funktion	Bestimmtheit
1	Viskosität bei 40 °C	$v_{40} = 0,0229 \cdot C_x^2 - 0,3123 \cdot C_x + 1,6372$	$R^2 = 0,9988$
2	Viskosität bei 100 °C	$v_{100} = 0,0062 \cdot C_x^2 - 0,0917 \cdot C_x + 0,8324$	$R^2 = 0,9982$
3	Parameter A C ₂₅ -C ₅₀	$A = -0,003496 \cdot C_x^2 + 3,140721 \cdot C_x - 101,874451$	$R^2 = 0,999995$
4	Parameter A' C ₅₁ -C ₇₀	$A' = -0,001831 \cdot C_x^2 + 3,015559 \cdot C_x - 99,679260$	$R^2 = 0,999995$
5	Parameter B C ₂₅ -C ₇₀	$B = -110,8 \cdot C_x + 5819,4$	$R^2 = 1$
6	Parameter C C ₂₅ -C ₅₀	$C = 0,001024 \cdot C_x^2 - 0,420127 \cdot C_x + 11,834912$	$R^2 = 0,999963$
7	Parameter C' C ₅₁ -C ₇₀	$C' = 0,000444 \cdot C_x^2 - 0,376543 \cdot C_x + 11,070555$	$R^2 = 0,999958$
8	Parameter D C ₂₅ -C ₅₀	$D = -0,003462 \cdot C_x^2 - 0,225924 \cdot C_x + 7,484986$	$R^2 = 0,999817$
9	Parameter D' C ₅₁ -C ₇₀	$D' = -0,001402 \cdot C_x^2 - 0,380892 \cdot C_x + 10,204751$	$R^2 = 0,999773$

Die in der Tabelle angegebene Genauigkeit von 6 Nachkommastellen war für die spätere Berechnung der Parameter von größter Wichtigkeit. Da einige Zahlen von sich aus schon sehr klein waren, kam es in einem ersten Versuch bei geringerer Nachkommastellenanzahl zu erheblichen Fehlerwerten und Abweichungen. Das fiel bei der grafischen Auswertung der Gleichung (13) bei verschiedenen Temperaturen auf, wie in Abbildung 18 dargestellt, sowie dem Soll-Ist-Vergleich bei den Temperaturen 40 °C und 100 °C. Auch musste der Parameter D mit genutzt werden, was bei den Paraffinen nicht der Fall war.

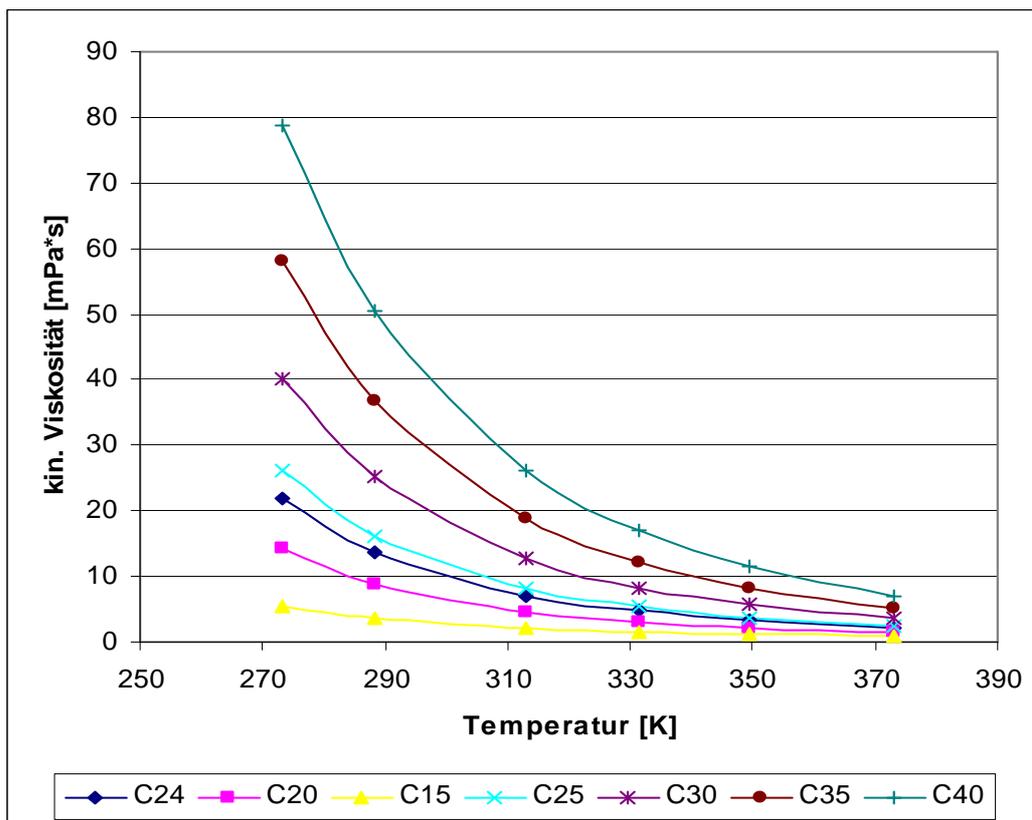


Abbildung 18: Viskositätsverläufe im Temperaturbereich 0 °C - 100 °C für Aromaten von C₁₅ bis C₄₀ bei einer ausreichend hohen Genauigkeit der Nachkommastellen in den Parameterfunktionen

c) Siedetemperatur:

Die Funktion für die Siedetemperatur wurde durch Auftragung der vorhandenen Werte für die C-Zahlen von 15 bis 24 ermittelt. Mit einem $R^2 = 1$ ergab die Trendlinie mit der Gleichung $T_b = 250,86 \ln(C_x) - 397,48$ eine optimale Anpassung. Durch diese Funktion wurden dann die Siedetemperaturen für die neu erstellten Stoffe von C₂₅ bis C₇₀ berechnet und in das Fenster der Basisdaten bei Normal boiling point eingetragen. Die vorhandenen Temperaturen wurden automatisch durch die UNIFAC Methode bestimmt und waren schon eingetragen. Diese „falschen“ Siedepunkte lagen mit zunehmender C-Zahl immer höher über den Temperaturen der ermittelten Gleichung, weshalb eine Korrektur notwendig war.

3.1.2.3 Naphthene

a) Dichte:

Bei der Darstellung der Werte für die Parameter der Naphthendichten (Abbildung 19) sind die Trendlinien für die Parameter von A bis C mit recht guten R^2 bestimmt. Nur der Trend für D ist ähnlich diffus wie bei Paraffinen und Aromaten.

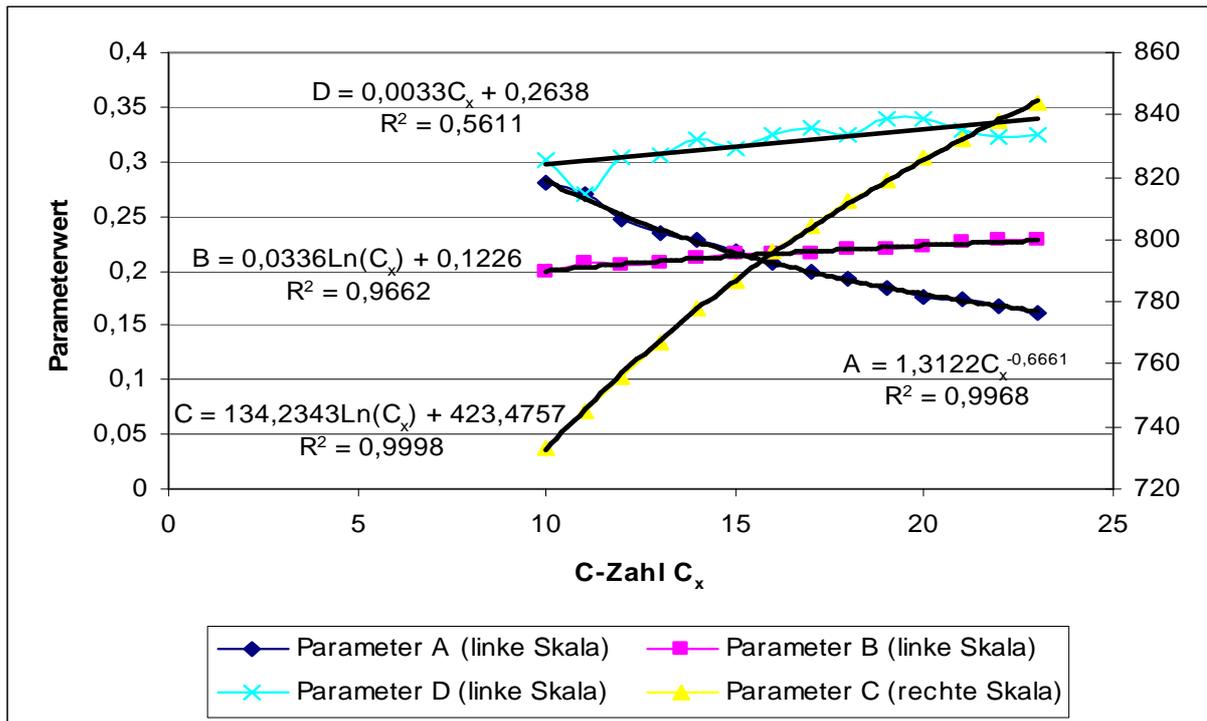


Abbildung 19: Parameterermittlung für die Anpassung der Dichten von Naphthenen

Wie schon bei den anderen beiden Stoffklassen wurde auch bei den Naphthenen der Parameter D mit dem Solver angepasst. Die Art der Trendlinie ist jedoch gleich geblieben mit nur leicht anderen Werten. Alle Funktionen sind mit dem jeweiligen Bestimmtheitsmaß in Tabelle 6 aufgeführt.

Tabelle 6: Zusammenfassung der ermittelten Funktionen für die Dichte bei 15 °C sowie der Parameter A-D

Nr.	Name	Funktion	Bestimmtheit
1	Dichtefunktion 15 °C	$\rho = 38,445 \cdot \ln(C_x) + 708,69$	$R^2 = 0,9878$
2	Parameter A	$A = 1,3122 \cdot C_x^{-0,6661}$	$R^2 = 0,9968$
3	Parameter B	$B = 0,0336 \cdot \ln(C_x) + 0,1226$	$R^2 = 0,9662$
4	Parameter C	$C = 134,2343 \cdot \ln(C_x) + 423,4757$	$R^2 = 0,9998$
5	Parameter D	$D = 0,0033 \cdot C_x + 0,2638$	$R^2 = 0,5611$
6	Parameter D'	$D' = 0,003702 \cdot C_x + 0,257196$	$R^2 = 0,98159$

Da die Solveranpassung für mehrere C-Zahlen durchgeführt werden musste, wobei der Ablauf unverändert blieb, wurde die Durchführung mit einem Makro automatisiert. Dieses Makro wurde bei allen Stoffklassen in angepasster Version verwendet. Dabei passte der Solver von MS-EXCEL die ausgewählten Parameter in einer Zeile so an, dass die Dichte, welche mit Gleichung (12) berechnet wurde für eine Temperatur von 15 °C der Dichte entsprach, die aus der Extrapolationsfunktion bestimmt wurde. So wurden die Zeilen durchgegangen für die verschiedenen C-Zahlen und das Schema wiederholt. Die Grundlage dieses Makros wurde auch für die Anpassung der Parameter der Viskositäten genutzt. Durch dieses Makro konnte viel Zeit gespart werden um herauszufinden, welcher Parameter angepasst werden sollte, d.h. wie groß der Einfluss der einzelnen Parameterveränderungen auf das Endergebnis ist.

Die Dichtefunktion wurde für 6 Temperaturen berechnet, um den Verlauf grafisch zu überprüfen. Dazu wurden Stoffe mit gegebenen Parametern und Stoffe mit ermittelten Parametern verglichen. Das Ergebnis ist für einige Stoffe in Abbildung 20 dargestellt.

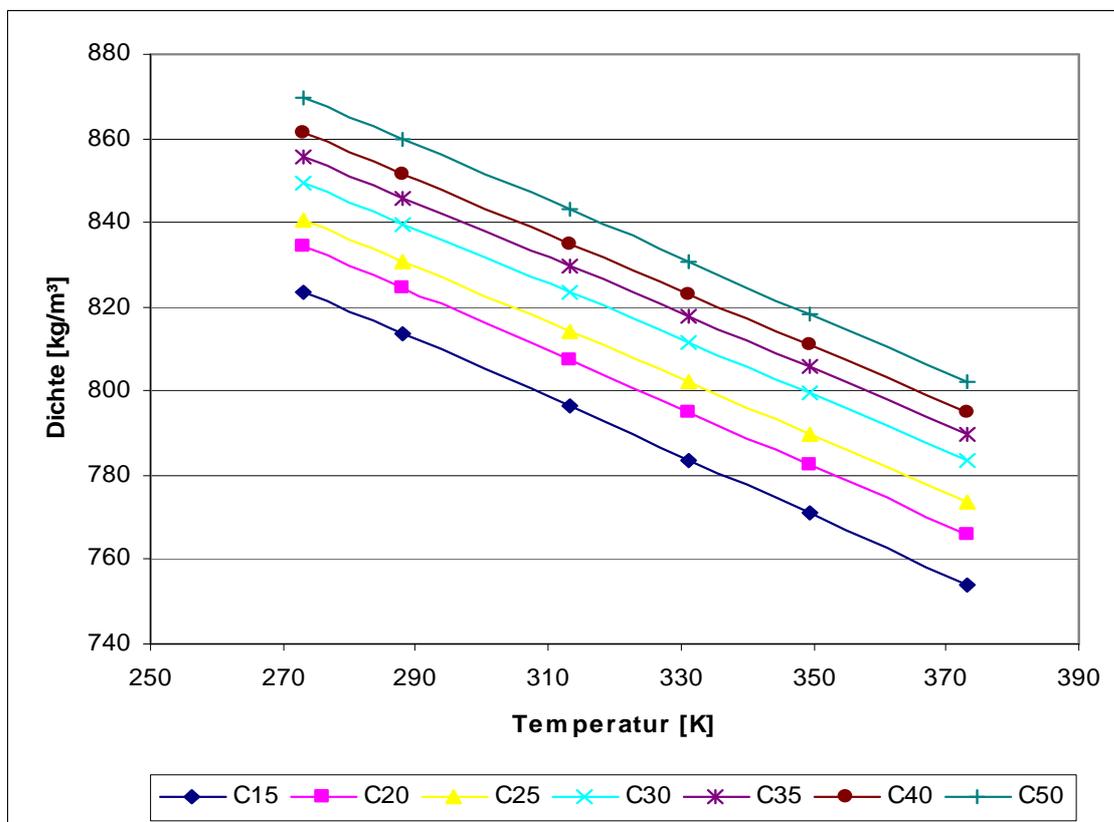


Abbildung 20: Dichteverlauf im Bereich T = 0 - 100 °C für die gegebenen Stoffe C₁₅ und C₂₀ sowie die neu erstellten C₂₅ bis C₅₀ mit ermittelten Parametern

Neben der grafischen Darstellung, wie in der Abbildung 20 zu sehen, wurde auch wieder der Soll-Ist-Vergleich durchgeführt. Auf Grund der vorherigen Anpassung der Parameter mittels Solver ist die Abweichung der Werte durch die daraus erhaltene Funktion jedoch sehr gering. Es ergibt sich ein ähnliches Bild wie bei den Paraffinen (Abbildung 12), wo die durch den Solver angepassten Parameter sehr eng an den Sollwerten liegen. Die Werte aus den anfänglichen Parameterfunktionen weichen jedoch mit steigender C-Zahl stärker ab.

Der Aufbau dieser Komponenten besteht aus einem Cyclopentan-Ring mit einer Parafinkette. Auf Grund dessen wäre ein ähnliches Verhalten wie bei den Aromaten denkbar. Tatsächlich gibt es auch in diesem Fall einen Unterschied in den Dichten von Cyclopentan und den reinen Paraffinen. Dieser Unterschied ist aber wesentlich geringer als bei Benzol und den Paraffinen und fällt daher nicht so stark ins Gewicht. Es ist deshalb denkbar, dass das Minimum der Dichten viel kleiner ausfällt und in einem niedrigeren C-Bereich liegt, der in dem Falle nicht betrachtet wurde. Ähnlich wie bei den Aromaten ist ein Unterschied zwischen C5- und C6-Ring minimal. Da für C5 mehr Werte zur Verfügung standen, wurde diese homologe Reihe gewählt.

b) *Viskosität:*

Anders als bei Paraffinen und Aromaten gab es bei den in der CHEMCAD-DB enthaltenen Naphthenen bei der Viskosität nur einen Stoff (C₁₆), der Parameter aufwies. Daher wurden die Werte für die Viskosität bei 40 °C und 100 °C für die Stoffe C₁₀ bis C₂₀ der Literatur [21] entnommen. Eine erste Anpassung der Parameter von den so vorliegenden Stoffen über den Solver führte zu den Ergebnissen, wie sie in Abbildung 21 dargestellt sind. Es wurde dabei gleich der Parameter D mit genutzt. Die Parameter A, B und D weisen bei dieser ersten Anpassung schon gute Werte auf, nur bei Parameter C gibt die Trendlinie ein sehr schlechtes Bestimmtheitsmaß.

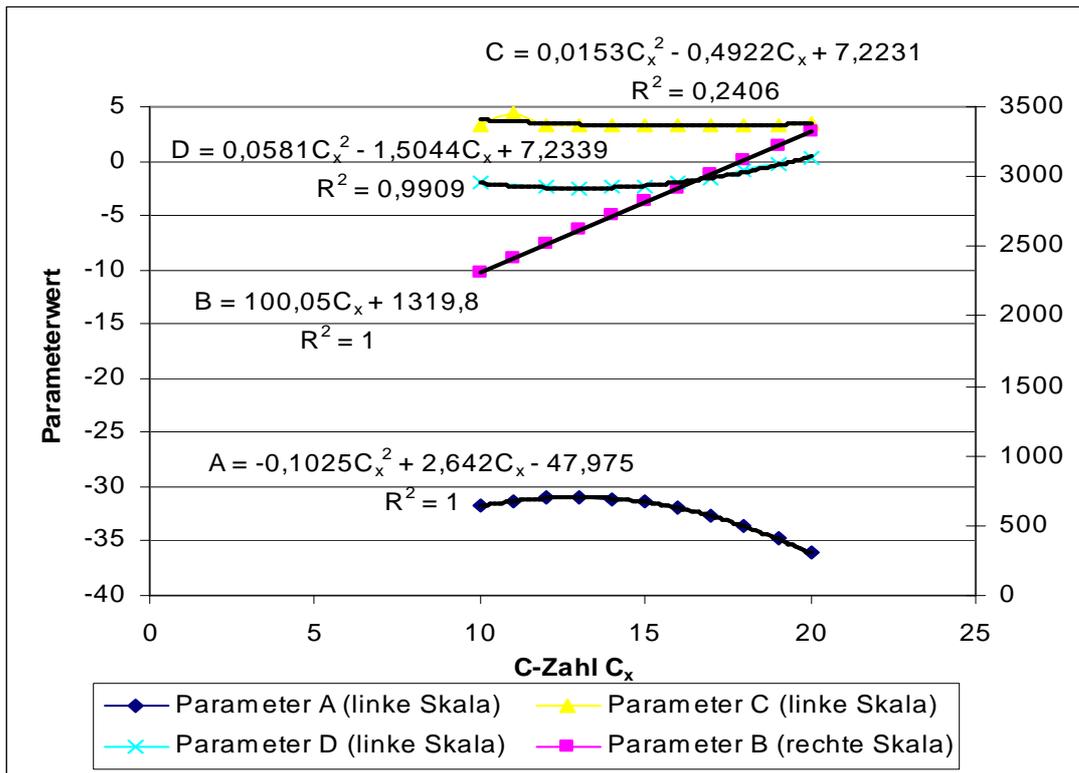
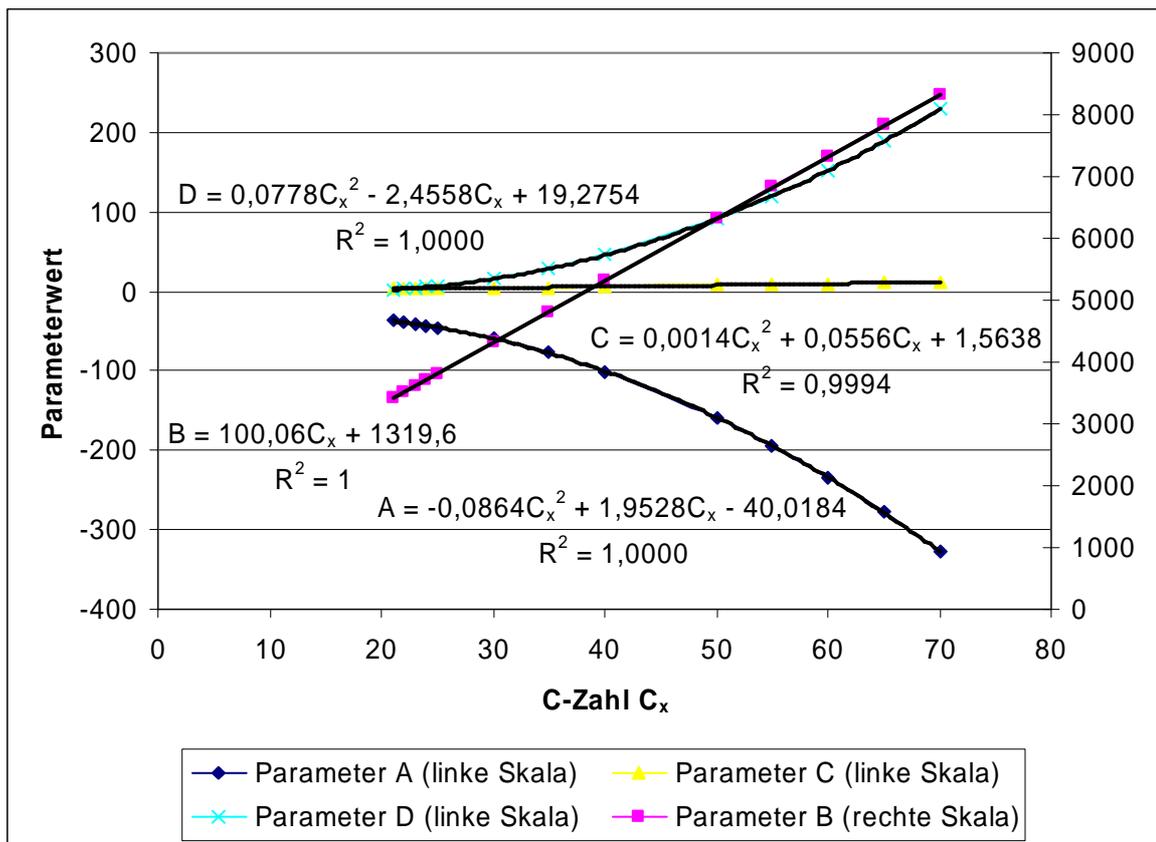


Abbildung 21: Erste Anpassung der Stoffe von C₁₀ bis C₂₀

In einer 2. Anpassung wurden dann die neu erstellten Komponenten mit dem Solver angepasst. Als Ausgangswerte wurden die Funktionen aus der 1. Anpassung genutzt. Für die Stoffe C₂₁-C₇₀ ergaben sich dabei leicht andere Funktionswerte wie in Abbildung 22 zu sehen oder Tabelle 7 zu entnehmen ist.

Tabelle 7: Zusammenfassung der ermittelten Funktionen für die Viskosität bei 40 °C und 100 °C sowie der Parameter A-D für die Bereiche C10 bis C20 und C21 bis C70

Nr.	Name	Funktion	Bestimmtheit
1	Viskosität 40 °C	$v_{40} = 0,0016 \cdot C_x^{2,7152}$	$R^2 = 0,9915$
2	Viskosität 100 °C	$v_{100} = 0,0065 \cdot C_x^{1,8751}$	$R^2 = 0,9998$
3	Parameter A C ₁₀ -C ₂₀	$A = -0,1025 \cdot C_x^2 + 2,642 \cdot C_x - 47,975$	$R^2 = 1$
4	Parameter A' C ₂₁ -C ₇₀	$A' = -0,086413 \cdot C_x^2 + 1,952804 \cdot C_x - 40,018374$	$R^2 = 0,99999$
5	Parameter B C ₁₀ -C ₂₀	$B = 100,05 \cdot C_x + 1319,8$	$R^2 = 1$
6	Parameter B' C ₂₁ -C ₇₀	$B' = 100,059 \cdot C_x + 1319,607$	$R^2 = 1$
7	Parameter C C ₁₀ -C ₂₀	$C = 0,0153 \cdot C_x^2 - 0,4922 \cdot C_x + 7,2231$	$R^2 = 0,2406$
8	Parameter C' C ₂₁ -C ₇₀	$C' = 0,001357 \cdot C_x^2 + 0,055631 \cdot C_x + 1,563796$	$R^2 = 0,99936$
9	Parameter D C ₁₀ -C ₂₀	$D = 0,0581 \cdot C_x^2 - 1,5044 \cdot C_x + 7,2339$	$R^2 = 0,9909$
10	Parameter D' C ₂₁ -C ₇₀	$D' = 0,077827 \cdot C_x^2 - 2,455797 \cdot C_x + 19,275381$	$R^2 = 0,99998$

Abbildung 22: Zweite Anpassung der Stoffe mit C_{21} bis C_{70}

Auch in diesem Fall war eine sehr genaue Angabe der Funktionswerte von Nöten, weshalb erneut 6 Nachkommastellen gewählt wurden. Der Vergleich durch Auftragen der Viskositätsverläufe über der Temperatur, sowie der Soll-Ist-Vergleich, waren dadurch zufriedenstellend. Deshalb wurden die so ermittelten Parameter für die Stoffe genutzt und den Komponenten der USER-DB hinzugefügt. Schon aus den Verläufen wurde ersichtlich, dass die Viskosität bei den Naphthenen die höchsten Werte im Vergleich mit Aromaten und Paraffinen erreichen.

c) Siedetemperatur.

Die Siedetemperatur wurde auch in diesem Fall aus der Literatur entnommen und für die Kohlenstoffanzahl 10 bis 20 extrapoliert. Die Funktion $T_b = 252,33\ln(C_x) - 402,85$ aus den Werten erreichte ein $R^2 = 0,9998$. Anpassungen von Siedetemperaturwerten aus CHEMCAD in diesem Bereich erreichten nur ein $R^2 = 0,9723$. Die Abweichungen zwischen den Literaturwerten und denen aus CHEMCAD waren minimal, aber auf Grund der besseren Anpassung wurden die Literaturwerte bevorzugt und diese Funktion für die neuen Komponenten verwendet. Die Werte in CHEMCAD in dem Bereich wurden jedoch beibehalten.

3.1.2.4 Isoparaffine und Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe

a) *Isoparaffine:*

Wie eingangs schon erwähnt, waren in der Systemdatenbank von CHEMCAD nur 2 Isoparaffine zu finden. Auch die Schwierigkeit mit der hohen Anzahl an Kombinationen für Verzweigungen - in Punkt 2.1.2 dargestellt - macht es fast unmöglich homologe Reihen zu erfassen. Auch in der Literatur wird sich in den meisten Fällen auf Isoalkane bis maximal C₁₂ beschränkt. Geeignete Stoffe und Werte für eine Extrapolation zu finden war leider für den gewünschten Bereich nicht möglich. Auch ist es schwer ohne nötige Analysen Isoalkane genau zu erfassen. In den meisten Fällen werden PONA-Analysen durchgeführt, mit der Schwierigkeit zu erkennen, ob die Isoalkane als P-Anteil enthalten sind oder eher unter dem N-Anteil zu finden sind. Aus diesen diversen Gründen wurden keine Isoalkane erstellt und somit auch keine Parameteranpassung bzw. Erstellung vorgenommen. In den weiteren Betrachtungen spielen Isoalkane daher keine Rolle.

b) *Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAC's):*

Bei dieser Gruppe an Stoffen handelt es sich um mehrfache aromatische Ringe, welche starr miteinander verbunden sind. Im Base-oil gibt es 12 typische PAC's. Auf Grund der starken Vernetzung der Kohlenstoffe besitzen diese Stoffe eine wesentlich höhere Dichte und Siedetemperatur als die anderen Aromaten, Naphthene oder Paraffine. Die PAC's werden bei Analysen nicht gesondert erfasst, sondern sind mit als Aromatenfraktion zu verstehen. Der UOP-Faktor (Formel (15) auf Seite 44) liegt aber mit 8-9 niedriger als bei den normalen Aromaten. Es ist somit schwierig eine Anpassung mit den anderen Aromaten vorzunehmen. In der CHEMCAD-DB sind einige dieser PAC's bereits vorhanden und wurden auch in die USER-DB übertragen. Eine Verwendung ist auf Grund der großen Differenz zwischen den UOP-Werten aber nicht realisierbar. Auch sind andere polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe durch die vorhandenen PAC's nicht extrapolierbar aufgrund der unterschiedlichen Molekülstrukturen. Aus diesen Gründen wurden auch die PAC's, wie schon die Isoparaffine, in weiteren Betrachtungen nicht berücksichtigt.

3.1.2.5 Zusammenfassung aller ermittelten Funktionen

Für eine bessere Übersichtlichkeit zu den ermittelten Funktionen der neuen Komponenten, sind die Funktionen zu den Stoffeigenschaften, sowie zu den Parametern in der nachfolgenden Tabelle 8 zusammengefasst.

Simulation und Ergebnisse

Tabelle 8: Zusammenfassung aller ermittelten Funktionen zu Stoffeigenschaften sowie Parametern

	Dichte	Viskosität
	$Y = \frac{A}{B \left(1 + \left(1 - \frac{T}{C} \right)^D \right)}$	$Y = \exp \left(A + \frac{B}{T} + C \cdot \ln(T) + D \cdot T^E \right)$
Paraffine	$A = 4,4967 \cdot C_x^{-1,0165}$	$A = -0,0088 \cdot C_x^2 + 0,4014 \cdot C_x - 20,2385$
$\rho = 55,393 \cdot \ln(C_x) + 623,4$	$B = -0,0087 \cdot \ln(C_x) + 0,2775$	$A' = -0,0072 \cdot C_x^2 + 0,27 \cdot C_x - 17,5715$
$T_b = 259,17 \ln(C_x) - 432,19$	$C = 193,57 \cdot \ln(C_x) + 186,33$	$B = 0,2033 \cdot C_x^2 + 17,3702 \cdot C_x + 1754,6$
$v_{40} = 0,0024 \cdot C_x^{2,4731}$	$D = 0,0021 \cdot C_x + 0,2729$	$C = 0,0013 \cdot C_x^2 - 0,0575 \cdot C_x + 1,2247$
$v_{100} = 0,0027 \cdot C_x^{2,1009}$	$D' = 0,0013 \cdot C_x + 0,297$	$C' = 0,00105 \cdot C_x^2 - 0,0385 \cdot C_x + 0,8388$
Naphthene	$A = 1,3122 \cdot C_x^{-0,6661}$	$A = -0,1025 \cdot C_x^2 + 2,642 \cdot C_x - 47,975$
$\rho = 38,445 \cdot \ln(C_x) + 708,69$	$B = 0,0336 \cdot \ln(C_x) + 0,1226$	$A' = -0,086413 \cdot C_x^2 + 1,952804 \cdot C_x - 40,018374$
$T_b = 252,33 \ln(C_x) - 402,85$	$C = 134,2343 \cdot \ln(C_x) + 423,4757$	$B = 100,05 \cdot C_x + 1319,8$
$v_{40} = 0,0016 \cdot C_x^{2,7152}$	$D = 0,0033 \cdot C_x + 0,2638$	$B' = 100,059 \cdot C_x + 1319,607$
$v_{100} = 0,0065 \cdot C_x^{1,8751}$	$D' = 0,003702 \cdot C_x + 0,257196$	$C = 0,0153 \cdot C_x^2 - 0,4922 \cdot C_x + 7,2231$
		$C' = 0,001357 \cdot C_x^2 + 0,055631 \cdot C_x + 1,563796$
		$D = 0,0581 \cdot C_x^2 - 1,5044 \cdot C_x + 7,2339$
		$D' = 0,077827 \cdot C_x^2 - 2,455797 \cdot C_x + 19,275381$
Aromaten	$A = 4,1357 \cdot C_x^{-0,9426}$	$A = -0,003496 \cdot C_x^2 + 3,140721 \cdot C_x - 101,874451$
$\rho = 0,1277 \cdot C_x^2 - 4,945 \cdot C_x + 904,91$	$A' = 0,000028 \cdot C_x^2 - 0,004018 \cdot C_x + 0,252273$	$A' = -0,001831 \cdot C_x^2 + 3,015559 \cdot C_x - 99,679260$
$T_b = 250,86 \ln(C_x) - 397,48$	$B = 0,0129 \cdot \ln(C_x) + 0,2162$	$B = -110,8 \cdot C_x + 5819,4$
$v_{40} = 0,0229 \cdot C_x^2 - 0,3123 \cdot C_x + 1,6372$	$C = 200,39 \cdot \ln(C_x) + 198,48$	$C = 0,001024 \cdot C_x^2 - 0,420127 \cdot C_x + 11,834912$
$v_{100} = 0,0062 \cdot C_x^2 - 0,0917 \cdot C_x + 0,8324$	$D = -0,000434 \cdot C_x^2 + 0,021056 \cdot C_x + 0,089401$	$C' = 0,000444 \cdot C_x^2 - 0,376543 \cdot C_x + 11,070555$
	$D' = 0,118781 \cdot \ln(C_x) - 0,015063$	$D = -0,003462 \cdot C_x^2 - 0,225924 \cdot C_x + 7,484986$
		$D' = -0,001402 \cdot C_x^2 - 0,380892 \cdot C_x + 10,204751$

3.1.3 Anpassung des Komponentensystems an reelle Bedingungen

Die Anpassung des Komponentensystems aus Paraffinen, Naphthenen und Aromaten erfolgte in verschiedenen Stufen. Dabei lag das Hauptaugenmerk darauf, Werte von Dichte und Viskosität sowie Siedekurven von bekannten Basisölen mit den Komponenten der USER-DB nachzubilden. Für diese Anpassung wurde für jede Stoffgruppe eine Gammaverteilung gewählt, da genaue Stoffverteilungen nicht analysierbar sind. Die Gammaverteilung ist dabei eine gängige Praxis für derartige Probleme der Simulation. Bei der normalen Gaußverteilung ist die Schiefe gleich Null, was in der Realität selten der Fall ist. Gerade für die Nachbildung von Stoffverteilung ist die Schiefe aber ein wichtiger Faktor, weil die Komponenten zu einer Seite verschoben sein können. Die Gammaverteilung besitzt eine Schiefe und hat weitere wichtige Eigenschaften, auf die im nachfolgenden näher eingegangen wird.

3.1.3.1 Gammaverteilung

„Die Gammaverteilung ist eine kontinuierliche Wahrscheinlichkeitsverteilung über der Menge der positiven reellen Zahlen.“^[22] Bei dieser Verteilung kommt es auf zwei Dinge besonders an.

1) kontinuierliche Wahrscheinlichkeitsverteilung:

Eine Kontinuität ist für die Betrachtung besonders wichtig, damit sichergestellt ist, dass auch alle Komponenten berücksichtigt werden. Durch die Wahrscheinlichkeitsverteilung wird jeder Komponente ein Wert zugeordnet, um zu erkennen mit welcher Wahrscheinlichkeit diese Komponente vorliegt. Dies ist gleichzusetzen mit der Molmenge, die diese Komponente in dem Gemisch besitzt. Wichtig ist dabei, dass die Auswahl der Komponenten als „Stützstellen“ individuell getroffen werden kann. Die Repräsentation der Gammaverteilung bleibt davon unberührt.

2) positive reelle Zahlen:

Es ist wichtig, dass die Wahrscheinlichkeitsverteilung nur positive Zahlen im gesamten Gebiet der reellen Zahlen aufweist. Komponenten können nur vorhanden sein, d.h. einen positiven Wert annehmen, oder nicht vorliegen, d.h. den Wert Null besitzen. Diese Bedingung wird somit erfüllt. Auch ist durch die Abdeckung aller reellen Zahlen eine Extrapolierung von Zwischenwerten möglich, was durch die kontinuierliche Verteilung unterstützt wird.

Die Funktion wird dabei wie folgt beschrieben:

$$f(x) = \begin{cases} \frac{\beta^\alpha}{\Gamma(\alpha)} x^{\alpha-1} e^{-\beta x} & x > 0 \\ 0 & x \leq 0 \end{cases} \quad (14)$$

Die Werte α und β beeinflussen bei der Funktion die Anfangssteigung und Breite der Verteilung. Zudem ist es möglich, das Maximum der Verteilung, wenn $\alpha > 1$ ist, an einen beliebigen Ort zu verschieben. Abbildung 23 zeigt verschiedene Gammaverteilungen mit dem Maximum bei 151 und welchen Einfluss die einzelnen Parameter haben. Für die Verteilung der Komponenten war ebenfalls eine prozentuale Aufteilung notwendig, weshalb Kurve 2 diesen Einfluss darstellt. Ebenfalls ist verdeutlicht, was mit Stützstellen gemeint ist.

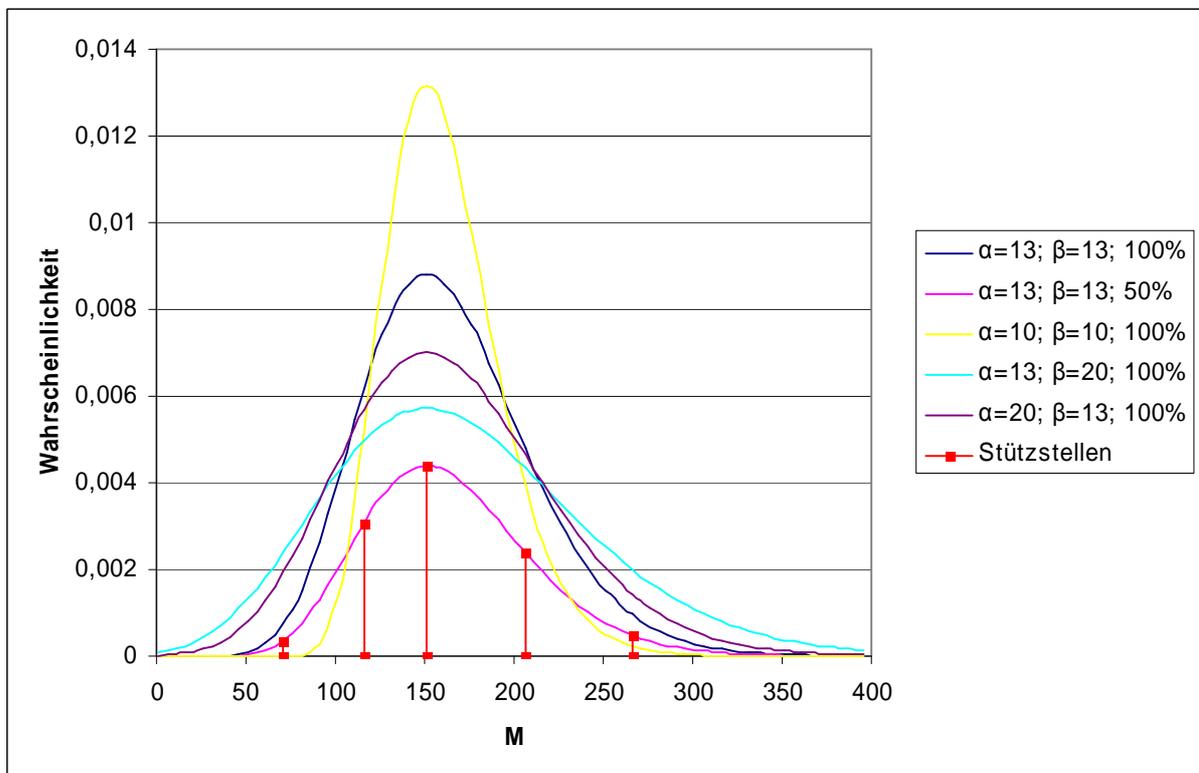


Abbildung 23: Gammaverteilung über $M = 151$ für verschiedene Werte von α und β sowie Veränderung bei prozentualer Verringerung und Rechnen mit wenigen Komponenten

An diesen Beispielen ist deutlich zu erkennen, wie viele Möglichkeiten es gibt, die Gammaverteilung zu beeinflussen und deren Form zu verändern. Da die Gammaverteilung die Grundlage für die Verteilung der einzelnen Komponenten ist, ist eine Gammaverteilung sehr wichtig, welche die mögliche reale Verteilung der Komponenten genau beschreibt.

Die Gammaverteilung kann für die Stoffgruppen nach unterschiedlichen Gesichtspunkten aufgetragen werden. Häufig wird eine Darstellung über der Molmasse verwendet. Für die spätere Anpassung der Siedekurven kann aber auch

eine Darstellung über der Siedetemperatur nützlich sein. Da eine Proportionalität zwischen Molmasse und Siedetemperatur in den einzelnen Stoffgruppen besteht, ist eine Umrechnung einfach und die Verläufe der Gammaverteilung sind sehr ähnlich. Eine andere interessante Auftragung ist noch die über den UOP-Werten, wie in Abbildung 24 dargestellt. Der UOP-Faktor stellt dabei wiederum einen Zusammenhang zwischen Siedetemperatur T_b in Kelvin und Dichte dar. Formelmäßig wird der UOP-Faktor wie nach Gleichung (15)^[25] berechnet.

$$UOP = \frac{\sqrt[3]{1,8 \cdot T_b}}{SG} \quad SG = \frac{\rho}{\rho_{H_2O,15^\circ C}} \quad (15)$$

SG steht für die spezifische Dichte bezogen auf die Dichte von Wasser bei 15 °C ($\rho_{H_2O,15^\circ C} = 999,1 \text{ kg/m}^3$).

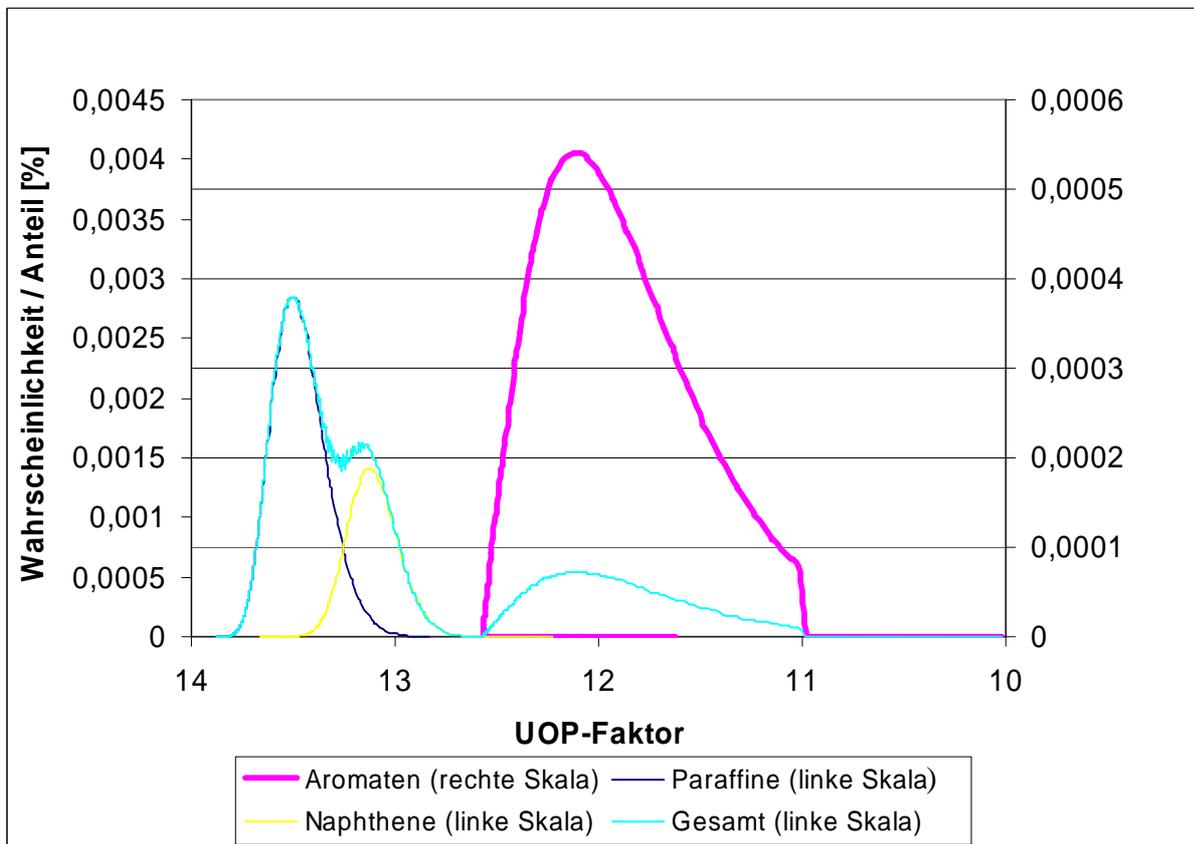


Abbildung 24: Prozentuale Gammaverteilung für die drei einzelnen Stoffgruppen über dem jeweiligen mittleren UOP-Faktor für den C-Zahl Bereich von C_{15} bis C_{60} und Gesamtverteilung

Für den konkreten Fall wurde die Gammaverteilung für die jeweiligen Stoffgruppen in MS-EXCEL erstellt und über ein Makro, welches sich des Solvers bediente, die Verschiebung der Maxima zu den mittleren UOP-Werten vorgenommen. Dabei wurden als x-Werte die Molmasse aller 3 Stoffgruppen im

Bereich C_{15} bis C_{70} genutzt. Dieser Bereich konnte über ein weiteres Makro eingeschränkt und an die vorliegenden minimalen und maximalen Siedetemperaturen angepasst werden. Da die Stoffgruppe der Aromaten wegen der potenziellen Verteilung in der Dichte auch einen ähnlichen Verlauf bei dem UOP-Faktor aufweist, gab es Schwierigkeiten bei der Gesamtdarstellung. Für diesen Fall wurde ein Makro zur „Glättung“ erstellt. Durch dieses Makro gelang eine Darstellung wie in Abbildung 24.

3.1.3.2 Siedekurven

Jedes Rohöl ist anders und damit auch jedes weitere Produkt, welches bei der Verarbeitung erzeugt wird. Es gibt Unterschiede in der Zusammensetzung, der Verteilung einzelner Stoffe und daraus resultieren unterschiedliche Siedeverläufe. Durch die Verteilung und Zusammensetzung ergeben sich auch verschiedene Dichten und Viskositäten für unterschiedliche Basisöle. Wenn die Siedekurve bei einer Simulation sehr gut abgebildet werden kann, bedeutet dies, dass die richtigen Hauptkomponenten mit ihren Anteilen in der Simulation gewählt wurden. Stehen diese Komponenten fest, ist es auch möglich Eigenschaften wie Dichte, Viskosität u.a. abzuleiten. Die Siedekurve stellt dafür eine wichtige Grundlage dar, weil während des Siedeverlaufs einzelne Komponenten aufgetrennt werden.

Für die Nachbildung des richtigen Siedeverlaufes reicht jedoch ein Temperaturverlauf über dem prozentualen Destillationsfortschritt als Grundlage nicht aus. Es werden auch Angaben über die Anteile der einzelnen Stoffgruppen benötigt. Idealerweise wären das Paraffine, Naphthene, Aromaten, Isoparaffine und PAC's. Diese Gruppen so getrennt zu analysieren, bedeutet großen Aufwand und wird in der Praxis kaum gemacht. Häufig sind nur die ersten drei Gruppen analysiert. Dazu kommt, dass der Endpunkt der Siedeverläufe nicht automatisch bei 100 % Destillation liegen muss, sondern schon bei niedrigeren Temperaturen aufgehört wird. Damit gehen wichtige Informationen über schwere Komponenten verloren und können nur abgeschätzt werden.

In dieser Masterarbeit wurden für die Anpassung 3 Siedeverläufe^[24] mit Verteilungsangaben zu Aromaten (A), Naphthenen (N) und Paraffinen (P) genutzt.

a) *Base Oil I:*

Das erste Base Oil hatte nach PONA-Analyse eine Zusammensetzung von $C_A = 3,5 \%$, $C_N = 27,5 \%$ und $C_P = 69 \%$. Die Angaben zu dem Siedeverlauf sind in Tabelle 9 mit den Ergebnissen der Anpassung erfasst. Für diese Anpassung wurden die Gammaverteilungen der Stoffgruppen so verändert, dass die Komponenten mit den daraus erhaltenen Stoffmengen den Siedeverlauf optimal wiedergaben.

Tabelle 9: Werte der Siedekurven für die Messwerte, Komponenten bei vergleichbaren Siedetemperaturen und der kompletten Verteilung, sowie jeweiliger Stützstellenanzahl

Destillation [V-%]	Messwert T [°C]	Simulation mit ausgewählten Stütz-Komponenten [°C]	Simulation mit allen Komponenten [°C]
IBP (0)	359,5	350,7	350,6
5	428,7	434,1	421,9
10	448,5	445,4	446,98
20	464,7	462,7	458,9
30	478,1	475,7	469,4
40	489,3	488,3	486,5
50	496,2	494,8	494,3
60	502,9	500,8	501,7
70	510,6	511,0	509,2
80	518,2	517,1	517,3
90	533,2	526,4	540,2
91,7	541	-	-
95	(extrapoliert) 581,8	594,1	581,9
100	(extrapoliert) 630,3	630,3	630,4
R ²		0,995529	0,997961
Anzahl Stützstellen		27	50

Wie im vorherigen Abschnitt aufgezeigt, gibt es verschiedene Möglichkeiten, den Verlauf der Gammaverteilung anzupassen. Die wichtigsten Parameter dafür sind in diesem Falle α und β , da die Prozente von der Zusammensetzung vorgegeben sind. Das Maximum wurde auf den mittleren UOP-Wert festgelegt. Für jede Stoffgruppe sind für beide Parameter unterschiedliche Werte zu ermitteln. Dabei wurde von Literaturwerten für eine Benzinfraktion ausgegangen, die in Tabelle 10 aufgelistet sind.

Tabelle 10: Gammaverteilungswerte aus der Literatur [23]

	α	β	η	X
P	17,32	25,91	190	10,21
I	16,87	14,56	230	26,12
N	15,29	19,01	314,88	0,47
A	13,18	19,00	373,18	10,72

Das Vorgehen zur Anpassung war dabei wie folgt:

- 1) α und β für die Stoffgruppen festlegen
- 2) Makro zur Verschiebung des Maximums ausführen
- 3) Da nur ausgewählte Stoffe der Gammaverteilung entnommen wurden und zur Übertragung nach CHEMCAD vorbereitet wurden, mussten die Werte der Verteilung über einen Faktor angepasst werden, dessen Anpassung über den Solver lief
- 4) Übertragung nach CHEMCAD und Simulation
- 5) Exportieren der Daten des Siedeverlaufes und bestimmen von R^2
- 6) Grafische Auftragung gegenüber den Sollwerten
- 7) Ist die Abweichung von den Sollwerten zu niedrig, erneut beginnen mit 1)

Die dadurch erreichten Werte für die Siedekurve sind in Tabelle 9 enthalten. Es wurde dabei ein Vergleich vorgenommen, wie genau die Stützstellen sein müssen. Im ersten Fall wurden nur Werte für Komponenten der Gammaverteilung entnommen, deren Siedetemperaturen nahe der Bereiche von den bekannten Messwerten lagen. Im zweiten Fall wurden alle Komponenten der Stoffgruppen verwendet. Es ist erkennbar, dass die Genauigkeit im zweiten Fall höher liegt, aber dafür auch fast die doppelte Anzahl an Komponenten genutzt wurde. Auch in der grafischen Darstellung (Abbildung 25) sind die minimalen Unterschiede erkennbar.

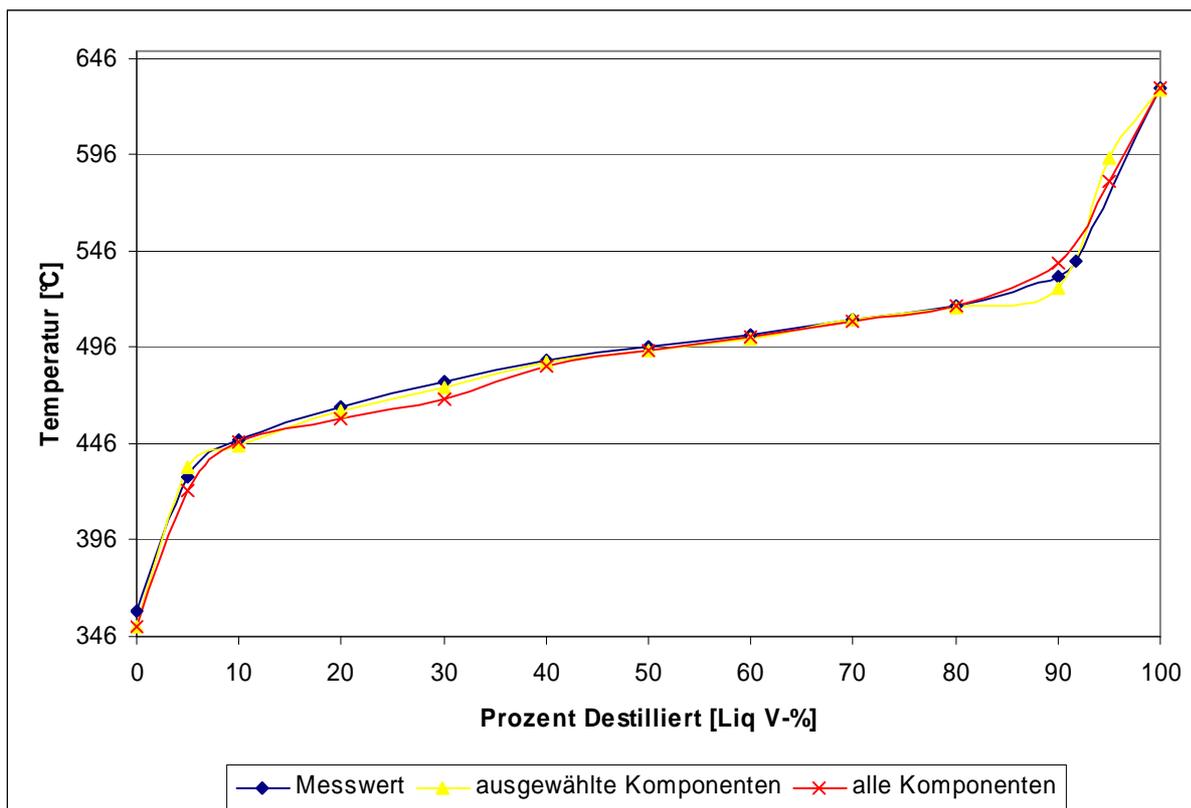


Abbildung 25: Siedeverläufe des ersten Base Oils für die Messwerte (Soll) und die Simulation mit 27 Stützstellen (gelb) und 50 Stützstellen (rot)

Es ist für eine hinreichende Genauigkeit von 99% somit ausreichend, nur die Komponenten zu nutzen, die ihren Siedepunkt in der Nähe der vorliegenden Messwerte haben.

Für diese Anpassung ergaben sich letztlich die folgenden Werte wie sie in Tabelle 11 aufgeführt sind. Dabei wurden die Maxima-Werte von N und P händisch verschoben und liegen nicht mehr genau beim mittleren UOP-Wert. Die Verschiebung wurde wegen einer besseren Anpassung durchgeführt um eine höhere Genauigkeit der simulierten Siedekurve zu erreichen.

Tabelle 11: Parameter der Gammaverteilung für die Stoffgruppen des ersten Basisöls

	Aromaten	Naphthene	Paraffine
M_{start}	545	90	180
M_{ende}	837	842	845
α	13,18	19,5	15,5
β	13	22	20
Zusammensetzung [%]	3,5	27,5	69

b) *Base Oil II*:

Das zweite Base Oil hatte die Zusammensetzung $C_A = 2,6 \%$, $C_N = 20,2 \%$ und $C_P = 77,2 \%$. Die Angaben für den Siedeverlauf der Messung als auch die Ergebnisse der Anpassung sind in Tabelle 12 zusammengefasst. Für diese Anpassung wurden die Gammaverteilungen der Stoffgruppen so verändert, dass die Komponenten mit den daraus erhaltenen Stoffmengen den Siedeverlauf möglichst gut wiedergeben.

Tabelle 12: Werte der Siedekurven für die Messwerte, Komponenten bei vergleichbaren Siedetemperaturen und der kompletten Verteilung, sowie jeweiliger Stützstellenanzahl

Destillation [V-%]	Messwert T [°C]	Simulation mit ausgewählten Stütz-Komponenten [°C]	Simulation mit allen Komponenten [°C]
IBP (0)	353,8	351,2	351,1
5	410,3	414,3	398,3
10	427,4	426,2	412,6
20	448,9	446,2	447,9
30	470,3	467,0	459,1
40	484,1	481,3	468,6
50	491,9	488,0	486,5
60	502,1	495,5	494,9
70	512,2	508,4	503,1
80	519,7	515,2	513,6
90	528,3	523,5	525,5
95	543,5	534,5	556,8
100	(extrapoliert) 620	608,3	608,3
R ²		0,997324	0,985854
Anzahl Stützstellen		25	43

An Hand von R² ist schon ein Unterschied zwischen beiden Varianten zu erkennen. Bei diesem Öl wurde die Gammaverteilung so gut auf die Einzelkomponenten bei entsprechender Temperatur zugeschnitten, dass eine Komplettauswahl zu einem schlechteren Ergebnis führt. Das verdeutlicht auch die grafische Darstellung in Abbildung 26. Es ist daraus denkbar, dass die Gammaverteilung an jede Anzahl von Stützstellen optimal anpassbar ist.

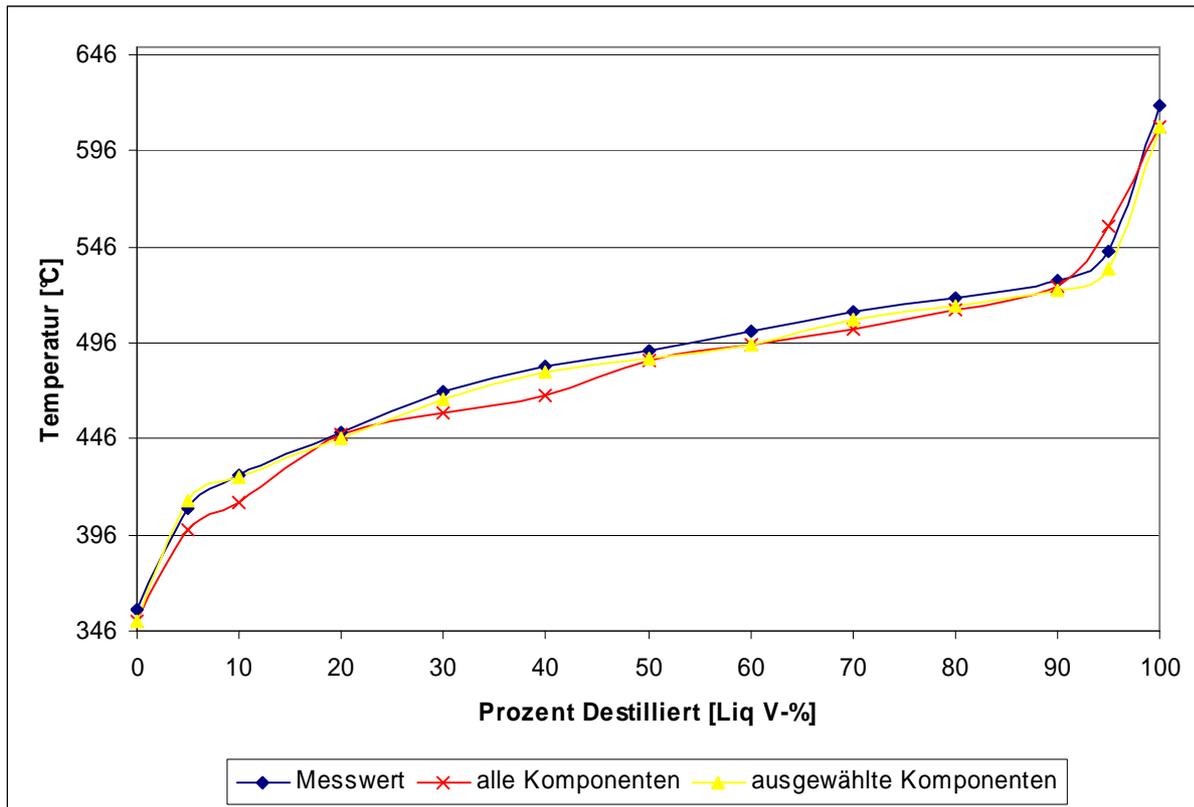


Abbildung 26: Sieverläufe des zweiten Base Oils für die Messwerte (Soll) und die Simulation mit 25 Stützstellen (gelb) und 43 Stützstellen (rot)

Da bei den ausgewählten Temperaturen weniger Stützstellen nötig sind und dennoch eine hohe Genauigkeit erreicht werden kann, ist möglichst immer eine solche Anpassung vorzunehmen.

Je nach Zusammensetzung des Öls sind die Parameter der Gammaverteilung unterschiedlich anzupassen. Für eine optimale Anpassung wäre ein automatisierter Algorithmus nötig, der in Abgleich mit den von CHEMCAD gelieferten Werten eine Veränderung der Parameter vornimmt. Aus den zur Verfügung stehenden Daten ist es jedoch schwer einen solchen Algorithmus zu entwickeln.

Die Werte für die Gammaverteilungen der Stoffgruppen sind in Tabelle 13 enthalten. Dabei wurde der Maxima-Wert von P etwas angepasst und stimmt nicht mehr mit dem mittleren UOP-Wert überein.

Tabelle 13: Parameter der Gammaverteilung für die Stoffgruppen des zweiten Basisöls

	Aromaten	Naphthene	Paraffine
M_{start}	661	23	90
M_{ende}	837	842	845
α	10	21	19
β	10	22	20
Zusammensetzung [%]	2,6	20,2	77,2

c) *Base Oil III*:

Das dritte Öl wies die Zusammensetzung $C_A = 12\%$, $C_N = 24\%$ und $C_P = 64\%$ auf. Bei diesem Öl war der Siedeverlauf in größere Bereiche unterteilt, weshalb die Zwischenwerte für eine bessere Anpassung der Komponentenverteilung linear extrapoliert wurden. Die Werte sind mit den Ergebnissen der Anpassung in der nachfolgenden Tabelle enthalten.

Tabelle 14: Werte der Siedekurven für die Messwerte, Komponenten bei vergleichbaren Siedetemperaturen und der kompletten Verteilung, sowie jeweiliger Stützstellenanzahl

Destillation [V-%]	Messwert T [°C]	Simulation mit ausgewählten Stütz-Komponenten [°C]	Simulation mit allen Komponenten [°C]
IBP (0)	344	340,4	336,0
5	448	444,2	410,3
10	467	463,9	428,8
20	(extrapoliert) 479,5	471,8	452,1
30	492	486,2	464,7
40	(extrapoliert) 495,5	492,4	477,5
50	499	498,3	489,2
60	(extrapoliert) 503,5	503,5	500,5
70	508	509,3	509,1
80	(extrapoliert) 514,5	515,3	520,98
90	521	523,8	553,8
FBP (94 geschätzt)	534	-	-
95	(extrapoliert) 540	527,9	582,4
100	(extrapoliert) 630	630,3	630,3
R ²		0,997763	0,904420
Anzahl Stützstellen		31	57

Auch bei diesem Ausgangsgemisch ist die Anpassung für die Einzelwerte bei den Temperaturen eine gute Variante. Erstaunlich ist dabei, dass bei Nutzung aller Komponenten eine relativ schlechte Anpassung von 90,4 % erreicht wird, was über 9 % weniger ist als bei den Einzelstoffen. Aus der Abbildung 27 ist erkennbar, in welchem Bereich die größten Abweichungen der Werte zum Soll auftreten.

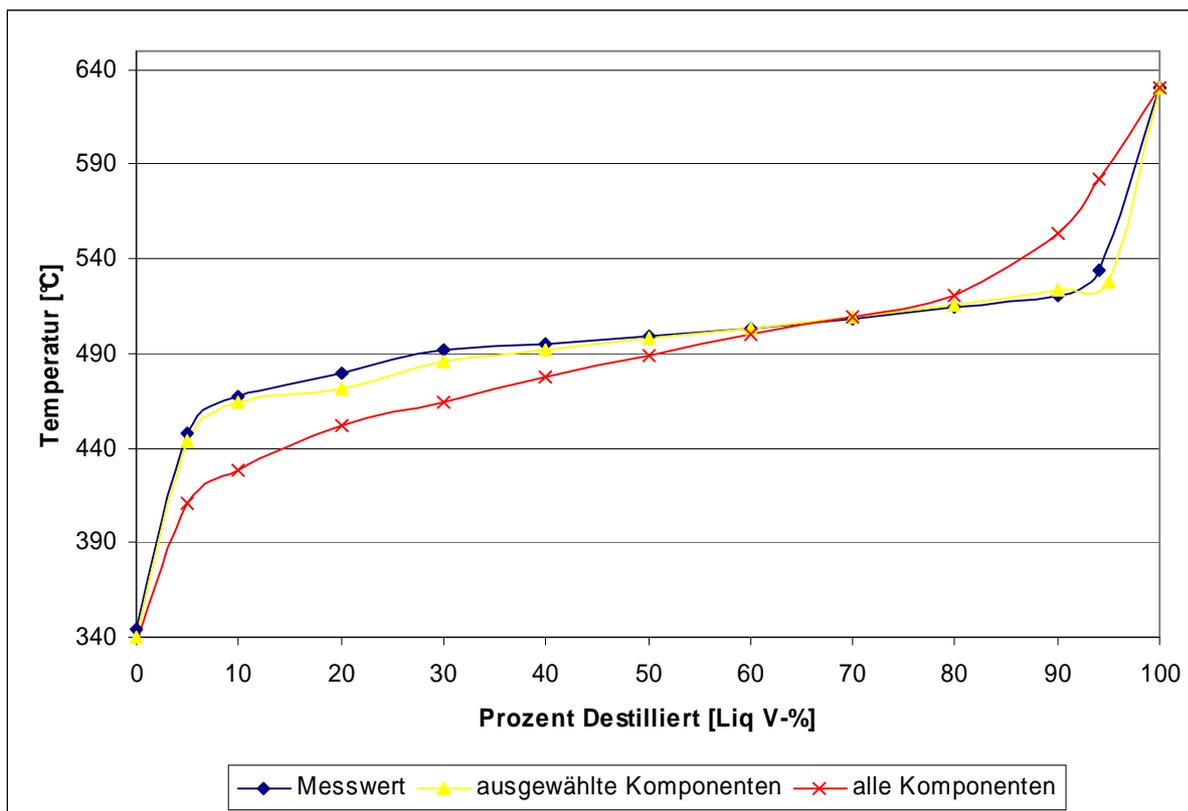


Abbildung 27: Sieverläufe des dritten Base Oils für die Messwerte (Soll) und die Simulation mit 31 Stützstellen (gelb) und 57 Stützstellen (rot)

Wie schon bei den vorherigen zwei Ausgangsgemischen wurde auch bei diesem der Startwert der Paraffine etwas verändert, wodurch das Maximum der Gammaverteilung etwas von dem mittleren UOP-Wert abweicht. Die genauen Werte der Parameter mit der Zusammensetzung des Gemisches sind in Tabelle 15 aufgeführt.

Tabelle 15: Parameter der Gammaverteilung für die Stoffgruppen des dritten Basisöls

	Aromaten	Naphthene	Paraffine
M_{start}	281	170	60
M_{ende}	837	842	845
α	17	20	22
β	22	15,5	19,5
Zusammensetzung [%]	12	24	64

Durch den nachgebildeten Sieverlauf und die so ermittelten Komponentenanteile über die Gammaverteilung, wurde auch eine Abschätzung weiterer Gemischeigenschaften möglich, wie Dichte und Viskosität, deren Ergebnis u.a. im nachfolgenden Punkt erläutert ist.

3.1.3.3 Dichte, Viskosität, Flash Point und Brechungsindex

Bei recht genauer Ermittlung der Einzelstoffe für ein Ausgangsgemisch aus der Siedekurve mittels Gammaverteilung kann CHEMCAD auch Werte für weitere Eigenschaften z.B. Dichte und Viskosität ausgeben. Dafür wurden vorher extra die Parameter für diese Funktionen bestimmt. Ein Vergleich mit den Vorgabewerten gibt Aufschluss über eventuelle Anpassungen, um für spätere Messungen Voraussagen treffen zu können. Diese Anpassungen sind nötig, da das Gemisch nicht zu 100% durch die Schlüsselkomponenten dargestellt wird. Vor allem bei dem breiten Spektrum der Viskositäten sind Abweichungen zu erwarten, wenn Schwersieder nicht vollständig erfasst werden konnten. Dieses Problem tritt aber durchaus auf, da wie unter Punkt 3.1.3.2 beschrieben, die Siedekurven nicht bis 100 % Destillation aufgenommen werden können und der Bereich der Schwersieder nur extrapoliert wird. Es ist davon auszugehen, dass die vorher ermittelten Daten für Dichte und Viskosität der einzelnen Stoffe die wahren Werte korrekt wiedergeben. In den nachfolgenden Fällen werden die Daten betrachtet, welche aus der Siedekurvenanpassung bei den ausgewählten Temperaturen zustande gekommen sind.

a) Base Oil I:

Nach Anpassung der Komponenten für dieses Gemisch wurden die in Tabelle 16 eingetragenen Werte für Dichte, Viskosität, Flash Point und Brechungsindex (RI) durch CHEMCAD ausgegeben. Die Anpassung der Siedekurve war für diesen Fall $R^2 = 0,995529$. Die Messwerte sind als Vergleich aufgeführt mit der Abweichung, die als Korrekturfaktor genutzt werden müsste.

Tabelle 16: Werte für Dichte bei 15 °C, Viskosität bei 40 °C und 100 °C, Flash Point, Brechungsindex bei 70 °C und der Abweichung von Simulation zu Soll wert

	Soll (Messwert)	Simulation	Korrekturfaktor
ρ_{15} [kg/m ³]	891,7	835,67	1,067
ν_{40} [mPa·s]	95,72	17,736	5,397
ν_{100} [mPa·s]	10,035	4,8059	2,088
F.P. [°C]	250	163,7	1,527
RI bei 70 °C	1,47169	1,4482	1,01622

b) Base Oil II:

Die Daten für das zweite Base Oil sind in Tabelle 17 enthalten. Die Anpassung lag mit $R^2 = 0,997324$ etwas höher als beim ersten. Es lagen jedoch keine Messdaten für die Viskosität bei 40 °C vor, weshalb ein Vergleich mit der Simulation

dort zu keinem Ergebnis führt. Der Wert aus CHEMCAD ist dennoch angegeben, als Vergleich für die einzelnen Simulationsergebnisse.

Tabelle 17: Werte für Dichte bei 15 °C, Viskosität bei 40 °C und 100 °C, Flash Point, Brechungsindex bei 70 °C und der Abweichung von Simulation zu Soll wert

	Soll (Messwert)	Simulation	Korrekturfaktor
ρ_{15} [kg/m ³]	880,7	828,96	1,062
ν_{40} [mPa·s]	-	15,1707	-
ν_{100} [mPa·s]	8,404	4,3664	1,925
F.P. [°C]	266	160,83	1,6539
RI bei 70 °C	1,46621	1,4484	1,0123

c) *Base Oil III:*

Mit einem $R^2 = 0,997763$ wurde beim dritten Ausgangsgemisch die beste Anpassung erzielt. Jedoch gab es auch in diesem Fall keine genaue Angabe über die Viskosität bei 40 °C und für 100 °C gab es nur einen Bereich. Der Brechungsindex hatte auch keinen Messwert, weshalb auch dafür kein Vergleich mit der Simulation möglich ist. Alle Werte sind in der folgenden Tabelle aufgelistet.

Tabelle 18: Werte für Dichte bei 15 °C, Viskosität bei 40 °C und 100 °C, Flash Point, Brechungsindex bei 70 °C und der Abweichung von Simulation zu Soll wert

	Soll (Messwert)	Simulation	Korrekturfaktor
ρ_{15} [kg/m ³]	891	837,12	1,064
ν_{40} [mPa·s]	TBR	18,0197	-
ν_{100} [mPa·s]	9,801 – 10,692	4,9287	1,989 – 2,169
F.P. [°C]	250	164,80	1,517
RI bei 70 °C	-	1,4497	-

Für diese drei base stocks können nach Vergleich für die verschiedenen Eigenschaften die folgenden Bereiche der Korrekturfaktoren angegeben werden. Der Wert in Klammern stellt jeweils den Mittelwert des Bereiches dar.

- Dichte: 1,062 – 1,067 (1,065)
- Viskosität bei 40 °C: 5,397
- Viskosität bei 100 °C: 1,925 – 2,169 (2,047)
- Flash Point: 1,517 – 1,6539 (1,5854)
- RI bei 70 °C: 1,0123 – 1,01622 (1,01426)

Wie an den Werten zu erkennen ist, gibt es teilweise sehr starke Abweichungen. Jedoch sind 1-3 Vergleichswerte zu wenig um eine Beurteilung dafür abgeben zu

können. Es ist möglicherweise sinnvoller an dieser Stelle mit Pseudokomponenten zu arbeiten, welche als Korrekturfaktor dienen und die Abweichungen ausgleichen. Näheres dazu ist im nachfolgenden Punkt erklärt.

d) Pseudokomponenten:

In Hinsicht auf die spätere Extraktionssimulation wurden Pseudokomponenten erstellt, die unter Einhaltung der Siedekurve die Parameter Viskosität und Dichte auf die korrekten Werte bringen. Damit wurden die Korrekturfaktoren gleich mit eingearbeitet und sind durch diese Pseudokomponente nicht mehr notwendig.

Die Pseudokomponente spiegelt dabei alle nicht weiter betrachteten Einflussfaktoren wieder. Dazu zählen nicht erfasste Komponenten wie Isoparaffine, Restasphaltene oder PAC's. Des Weiteren sollen damit Komponenten dargestellt werden, die bei der Siedeanalyse nicht mehr mit erfasst wurden und eine hohe Dichte und Viskosität besitzen. Für das jeweilige Ausgangsgemisch wurde eine Pseudokomponente erzeugt. Die jeweiligen Daten sind in Tabelle 19 zu finden. Flash Point und RI wurden dabei nicht berücksichtigt, da eine Anpassung dieser Werte bei den anderen Kohlenstoff-Komponenten nicht vorgenommen wurde.

Tabelle 19: Werte der Anpassungen der Base-Oil-Pseudokomponenten

		<i>Base Oil I</i>	<i>Base Oil II</i>	<i>Base Oil III</i>
Bezeichnung		PsK_SBO1	PsK_SBO2	PsK_SBO3
T _b [°C]		330	335	325
SG [bei 60F]		1,474	1,805	1,672
Viskosität	A	-130993	-19884,2	-9978,97
	B	25150,1	30,556,1	20,542,1
	C	-7,93184	-49,8798	-37,6752
	D	130978	20104,6	10155,1

Der Anteil für die jeweilige Komponente entspricht dem Restwert der Destillation vom TBP bis 100 %.

3.2 Experimentelle Daten und Simulation

Die experimentellen Daten kamen aus internen Quellen von EDL und lieferten Daten zu einer Raffinerie während eines Umbaus. Die verwendeten Daten sind dem Anhang 3 zu entnehmen. Als Komponenten wurden die vorher erstellten USER-Komponenten verwendet. In CHEMCAD und EXCEL wurden die

Zusammensetzungen über die Siedekurven und anderen Daten angepasst und die gegebenen Ausgangsdaten mit den simulierten verglichen.

3.2.1 Planung der Untersuchungen

Bei der Planung wurde eine Gliederung zum Ablauf erstellt, um ein möglichst gutes Ergebnis zu erhalten. Dabei wurden als erstes an Hand der Siedeverläufe und weiterer gegebener Daten von Eingangs- und Ausgangsströmen die Stützkomponenten mit den jeweiligen Anteilen über die Gammaverteilung ausgewählt. Es folgte die Erstellung eines Extraktionsmodells in CHEMCAD. Der dritte Schritt beinhaltet die Anpassung der BIP's. Erfüllen die BIP's die Bedingungen um die Daten korrekt wiederzugeben, ist zu prüfen, ob die gefundene Lösung eine Singulärlösung ist oder nicht. Am Schluss steht die Auswertung. Bei einer Singulärlösung sind Alternativen zu überlegen und Ursachen zu bedenken, um späteren Untersuchungen eine Grundlage zu bieten.

3.2.2 Extraktormodell

Das Extraktormodell, welches für die Simulationen verwendet wurde, ist in der nachfolgenden Abbildung dargestellt.

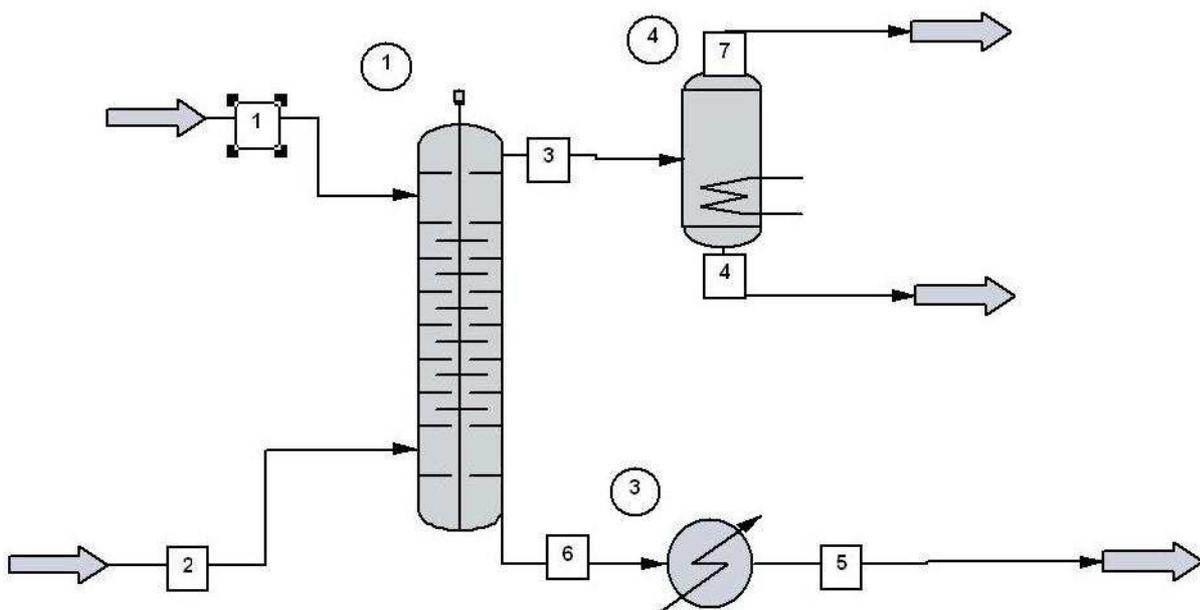


Abbildung 28: Extraktormodelle in CHEMCAD für Simulationen

Das einfache Extraktormodell besteht aus einem Extraktor mit 2 theoretischen Böden, einem Wärmetauscher für den Extraktstrom und einen Komponentenseperator für den Raffinatstrom. Strom 1 und 2 sind die Eingangsströme, wobei 1 das Extraktionsmittel NMP (optional mit Wasser) enthält und 2 das zu extrahierende Stoffgemisch. Strom 5 & 6 ist der Extraktstrom und 3 & 4 der Raffinatstrom. Der Strom 7 ist nur für die abgetrennte Pseudokomponente.

Das Modell ist bei unterschiedlichen Methoden nutzbar, da es recht allgemein gehalten ist. Zur näheren Untersuchung wurden in dieser Arbeit NRTL, SRK, PR; UNIFAC und UNIQUAC genutzt. Alle Modelle haben Vor- und Nachteile. Die letztliche Anpassung der BIP's erfolgte in UNIQUAC.

3.2.3 Wechselwirkungsparameter – BIP's

Für eine korrekte Simulation müssen die Wechselwirkungen zwischen den Komponenten berücksichtigt werden. Diese sollten den realen Bedingungen entsprechen und aus dem Grund war auch bei den BIP's eine Anpassung notwendig.

Aus früheren Untersuchungen [24] war für die BIP's einer homologen Reihe ein Anstieg der Werte bekannt. Diese Werte konnten durch eine Funktion wiedergegeben werden.

Für die in CHEMCAD beim Modell NRTL durch die Regression erzeugten BIP's kann eine solche Funktion jedoch nicht ermittelt werden. Nachfragen beim Support brachten auch keine Klärung, weshalb die Nutzung anderer Modelle untersucht wurde. Das SRK-Modell wird bei der Simulation von Schmierstoff- bzw. Ölgemischen oft verwendet. Bei diesem Modell wäre es auch möglich gewesen auf BIP's zurückzugreifen. Jedoch funktionierte der Extraktor bei diesem Modell nicht. UNIQUAC war eines der wenigen Modelle, bei dem es keine Fehlermeldung des Extraktors gab und bei dem die BIP's veränderbar waren. Aus diesem Grund wurde für die weitere Simulation UNIQUAC verwendet.

Mit den folgenden Annahmen erfolgte die Anpassung:

- Nur Wechselwirkungen zwischen NMP, Wasser und den Stoffen werden berücksichtigt
- Keine Wechselwirkungen der Stoffe untereinander
- Stetiger Verlauf der BIP's mit höherer C-Zahl auf Grund homologen Verhaltens wurde angestrebt

Dabei wurde auch für UNIQUAC zuerst eine BIP-Regression mittels UNIFAC durchgeführt, um eine Abschätzung zu erhalten. Diese Regression liefert jedoch immer temperaturabhängige Parameter. Deshalb wurden diese in temperaturunabhängige im Bereich von -1,7 bis 0,21 umgewandelt. Die Anpassung

erfolgte, indem eine Seite (entweder A_{ij} oder A_{ji}) mit einem stetigen Verlauf vorgegeben und die andere Seite variiert wurde. Ziel bei der Variation war es, Raffinat- und Extraktstrom an die gegebenen Werte anzupassen. Die variierten Werte sollten möglichst auch einen stetigen Verlauf aufweisen. Da alle Komponenten jedoch von NMP abhängen, hat eine Änderung der Werte bei einer Komponente indirekt Einfluss auf die anderen. Die händische Anpassung der Parameter war daher schwierig. Die erhaltenen Ergebnisse sind somit nur eine grobe Richtung, es würde aber den Rahmen dieser Arbeit sprengen genauere Werte dafür zu ermitteln. Für eine weitere Anpassung sollte auf computerbasierte Optimierungsprogramme zurückgegriffen werden. Das Vorgehen bei der Optimierung kann dabei ähnlich ablaufen wie bei der händischen Anpassung, jedoch können die globalen Auswirkungen berücksichtigt werden. Das Anpassungsschema ist wie folgt:

- (1) Vorgeben von stetigen A_{ij} für eine Komponentengruppe z.B. Aromaten
- (2) Verändern von A_{ji} für die erste Komponente der Gruppe bis die Differenz zwischen dem Soll- und Istwert minimal ist
- (3) Verändern von A_{ji} der nächsten Komponente bis die Differenz zwischen dem Soll- und Istwert minimal ist unter Berücksichtigung der gesamt Abweichung
- (4) Ggf. erneute Anpassung der ersten Komponente unter Berücksichtigung der gesamt Abweichung und wiederholen der Schritte (3) & (4) bis diese minimal ist
- (5) Prüfen ob die ermittelten A_{ji} stetig sind
- (6) Verändern von A_{ji} der nächsten Komponente der Gruppe wie in (3) und wiederholen von den Schritten (3) & (4), am Ende wieder auf Stetigkeit prüfen
- (7) Wiederholen der Schritte (1) – (6) für alle Gruppen

3.2.4 Auswertelgorithmen

Zur Auswertung und Anpassung von anderen Gemischen, wozu die Ergebnisse dieser Arbeit dienen sollten, wäre das folgende Vorgehen anzuwenden.

- I. Stützkomponenten festlegen
 - Dazu können/sollten Analysen wie PONA, Siedeverläufe oder andere Daten genutzt werden
 - Die Festlegung erfolgt über die Gammaverteilung durch Verändern der Parameter
- II. Anteile der Stützkomponenten anpassen/Pseudokomponente
 - Wenn noch andere Stoffe im Eingangsgemisch berücksichtigt werden müssen, wie Pseudokomponenten, ist eine Anpassung der

Anteile (Massenanteil, Volumenanteil etc.) über den Solver in MS-EXCEL vorzunehmen

- Ggf. sind andere Komponenten (Wasser, Pseudokomponenten etc.) mit den Anteilen zu ergänzen, wenn bekannt

III. Übertragen der Eingangsströme/Simulation

- Durch die Schnittstelle zwischen EXCEL und CHEMCAD werden die Anteile der einzelnen Komponenten in die Simulation übertragen
- Simulation definieren und durchführen

IV. Ergebnisse ausgeben/auswerten

- Durch die Schnittstelle zwischen EXCEL und CHEMCAD werden Ergebnisse nach EXCEL übertragen und können dort ausgewertet werden

Die Auswertung der übertragenen Ergebnisse kann dann an Hand von Diagrammen zu Extraktionsgrad, Ausbeute oder der Entwicklung der Anteile an P, N, A erfolgen.

3.3 Ergebnisse der Extraktionssimulation

Alle Ergebnisse aus der Simulation zur Ermittlung der Wechselwirkungsparameter als auch die der Berechnungen sind in Tabellenform als Anhang 4 bis 6 zu finden. Anhang 4 gibt dabei Aufschluss zu den Stoffstromeigenschaften sowie den verwendeten BIP's. Anhang 5 beinhaltet die Komponenten die in der Simulation zur Anwendung kamen und gibt die Massenströme bei verschiedenen Verhältnissen von Feed zu NMP an. Anhang 6 zeigt die Berechnungen zu den Anteilen, Ausbeuten und dem Extraktionsgrad der einzelnen Stoffgruppen.

3.3.1 Ermittelte Wechselwirkungsparameter (BIP's)

An dieser Stelle sollen nur die ermittelten BIP's angegeben werden (Tabelle 20), da diese den Haupteinflussfaktor darstellen. Wie aus 3.2.3 zu erkennen ist, wurden die Startwerte für die BIP's zufällig gewählt, da es bisher keine Vergleichswerte dafür gibt. Orientierung waren zwar BIP's aus internen Quellen und dem VDI-Wärmeatlas, dennoch liegt in diesem Bereich eine große Fehlerquelle.

Tabelle 20: Ermittelte BIP's der verwendeten Komponenten

Komponente i	Komponente j	Aij	Aji
AC38_R1_1AC_5ACH_1CH3_31CH2*	NMP	0,08	0,15
AC40_R1_1AC_5ACH_1CH3_33CH2*	NMP	0,02	-0,284
AC42_R1_1AC_5ACH_1CH3_35CH2*	NMP	0,005	-0,324
NC26_R1_1CH3_24CH2_1CH*	NMP	-0,334	-0,27
NC30_R1_1CH3_28CH2_1CH*	NMP	0,04	-0,4
NC32_R1_1CH3_30CH2_1CH*	NMP	0,13	-0,5
NC34_R1_1CH3_32CH2_1CH*	NMP	0,19	-0,58
NC35_R1_1CH3_33CH2_1CH*	NMP	0,21	-0,61
NC36_R1_1CH3_34CH2_1CH*	NMP	0,2	-0,65
NC37_R1_1CH3_35CH2_1CH*	NMP	0,1523	-0,67
NC38_R1_1CH3_36CH2_1CH*	NMP	0,121	-0,7
NC40_R1_1CH3_38CH2_1CH*	NMP	-0,91	-0,8056
NC42_R1_1CH3_40CH2_1CH*	NMP	-0,7	-0,9
NMP	PC27_25CH2	-0,045	-0,3
NMP	PC29_27CH2	-0,0431	-0,32
NMP	PC30_28CH2	-0,049	-0,33
NMP	PC32_30CH2	-0,0511	-0,34
NMP	PC33_31CH2*	-0,054	-0,35
NMP	PC34_32CH2*	-0,054	-0,36
NMP	PC35_33CH2*	-0,069	-0,36
NMP	PC36_34CH2	-0,064	-0,37
NMP	PC37_35CH2*	-0,04	-0,38
NMP	PC38_36CH2*	-0,04	-0,39
NMP	PC39_37CH2*	-0,04	-0,4
NMP	PC40_38CH2*	-0,04	-0,41
NMP	Wasser	-0,94	-0,99
NMP	PsK_NMPEin	-1,07355	-1,7

3.3.2 Extraktbeladung

Da die BIP's temperaturunabhängig ermittelt wurden, konnte nur der Einfluss an Lösungsmittel untersucht werden. Beispieldaten für das Verhalten bei veränderter Temperatur oder NMP-Zulauf lagen jedoch nicht vor. Zur Untersuchung der gefundenen BIP's wurde somit nur der Zufluss an Lösungsmittel verändert. Das ursprüngliche Verhältnis an Feed zu NMP ist 1:2,31. Dies ist vergleichsweise hoch – üblich ist 1:1,2 bis 1:1,5. Aus diesem Grund wurden Lösungsmittelmengen

hauptsächlich kleiner 1:2 gewählt. Die kompletten Ergebnisse sind im Anhang 5 zu finden. Die Eingangszusammensetzung an P, N, A war 65 % Paraffine, 30% Naphthene und 5 % Aromaten. Die Anteile bei steigendem NMP-Zulauf sind als Ergebnis in Tabelle 21 aufgelistet.

Tabelle 21: Anteile der Stoffgruppen im Extraktstrom

NMP-Zulauf	27500	33000	41250	52250	63533	71500
Anteil P	0,68	0,68	0,69	0,68	0,67	0,66
Anteil N	0,20	0,20	0,20	0,22	0,25	0,29
Anteil A	0,12	0,11	0,11	0,10	0,08	0,05

Aus der Verteilung von P, N und A bei verändertem Lösungsmittelzulauf ist aber nicht zu erkennen, wie die extrahierten Mengen in Bezug auf die Ausgangsmengen sich verändern. Der Extraktionsgrad ist da aussagekräftiger. Daran ist erkennbar, wie stark die einzelnen Stoffgruppen von dem Lösungsmittel beeinflusst werden.

Bei den Simulationen traten jedoch Probleme auf. Im Bereich von 50000 kg/h NMP-Zulauf bis 62900 kg/h gab es für den Extraktor die Fehlermeldung „did not converge“. Im Bereich 62900 – 64500 kg/h traten Schwankungen auf, d.h. Veränderungen des Zulaufes um 1 kg/h oder Änderung der Temperatur um 0,0004 °C führten zu normalem Verhalten oder der Fehlermeldung „did not converge“. Daher sind die Werte der Simulationen in diesen Bereichen sehr genau auf Plausibilität zu prüfen. In Tabelle 22 sind die Ergebnisse zu den Extraktionsgraden und Ausbeuten zusammen gefasst.

Tabelle 22: Ergebnisse von Extraktionsgrad und Ausbeute der Stoffgruppen im Extraktstrom

NMP-Zulauf	27500	33000	41250	52250	63533	71500
Verhältnis Feed:NMP	1:1	1:1,2	1:1,5	1:1,9	1:2,31	1:2,6
Extraktionsgrad P	0,08	0,10	0,14	0,22	0,43	1,00
Extraktionsgrad N	0,05	0,07	0,09	0,16	0,35	0,96
Extraktionsgrad A	0,20	0,24	0,31	0,48	0,75	1,00
Ausbeute P	0,05	0,05	0,05	0,07	0,11	0,23
Ausbeute N	0,01	0,02	0,02	0,02	0,04	0,10
Ausbeute A	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02

4. Auswertung und Diskussion

4.1 Berechnungen

Für die Auswertung der Ergebnisse ist die grafische Darstellung sehr geeignet. Vorher müssen die Werte aus der Simulation jedoch so aufbereitet werden, dass diese für eine solche Darstellung genutzt werden können. Dafür werden die folgenden Berechnungen genutzt.

a) Anteil

$$C_X = \frac{\dot{m}_{X,A}}{\dot{m}_Z}$$

$\dot{m}_{X,A}$...Massenstrom der Stoffgruppe X im Ausgangsstrom
 \dot{m}_Z ...Massenstrom aller Stoffgruppen (P,N,A) im Zulaufstrom

Der Anteil beschreibt die Stoffmenge einer Stoffgruppe im Raffinat oder Extrakt als Verhältnis zur Gesamtmenge aller Stoffgruppen.

b) Extraktionsgrad

$$E_X = \frac{\dot{m}_{X,A}}{\dot{m}_{X,Z}}$$

$\dot{m}_{X,A}$...Massenstrom der Stoffgruppe X im Ausgangsstrom
 $\dot{m}_{X,Z}$...Massenstrom der Stoffgruppe X im Zulaufstrom

Der Extraktionsgrad gibt Aufschluss darüber, wie viel von einer Stoffgruppe in Extrakt oder Raffinat enthalten ist. Beträgt der Extraktionsgrad $E_X = 1$ im Extrakt, so sind alle Stoffe der Stoffgruppe extrahiert. Auf Grund der Gleichgewichtsbeziehungen kann E_X jedoch nie ganz 1 werden, sondern sich nur diesem Wert annähern.

c) Ausbeute

$$A_X = \frac{\dot{m}_{X,A}}{\dot{m}_{NMP}}$$

$\dot{m}_{X,A}$...Massenstrom der Stoffgruppe X im Ausgangsstrom
 \dot{m}_{NMP} ...Massenstrom von NMP im Zulaufstrom

In diesem Fall beschreibt die Ausbeute das Verhältnis zwischen den Stoffmengen einer Stoffgruppe und dem NMP-Zulauf. Damit hängt die Ausbeute direkt von der Selektivität des Lösungsmittels NMP ab.

d) Selektivität

$$S_{X,NMP} = \frac{\dot{m}_{X,E} \cdot \dot{m}_{NMP,R}}{\dot{m}_{X,R} \cdot \dot{m}_{NMP,E}}$$

$\dot{m}_{X,E}$...*Massenstrom der Stoffgruppe X im Extrakt*
 $\dot{m}_{X,R}$...*Massenstrom der Stoffgruppe X im Raffinat*
 $\dot{m}_{NMP,E}$...*Massenstrom von NMP im Extrakt*
 $\dot{m}_{NMP,R}$...*Massenstrom von NMP im Raffinat*

Mit Hilfe der Selektivität ist erkennbar, wie gut das Lösungsmittel eine Stoffgruppe extrahiert. Deshalb müssen die Stoffmengen im Extrakt- und Raffinatstrom berücksichtigt werden.

4.2 Auswertung

Wie Abbildung 29 – Abbildung 31 zu entnehmen ist, sind nicht alle Verläufe der BIP's wie angedacht stetig. Es treten jeweils Extremstellen (Maximum oder Minimum) auf. Bei den Aromaten ist dies allerdings nicht so ersichtlich, da nur 3 Aromaten in der Simulation zur Anwendung kamen. Ein Großteil der BIP's kann jedoch durch Funktionen beschrieben werden. Da es bei Veränderung des NMP-Zulaufstroms über einen größeren Bereich zu Nicht-Konvergenz oder schwankendem Verhalten kommt, könnten die ermittelten BIP's nur für das angepasste Beispiel eine korrekte Lösung liefern. D.h. es ist nur eine Singulärlösung und bei Abweichungen können die BIP's nicht verwendet werden. Dies könnte an den Maxima/Minima liegen oder am Modell UNIQUAC selber. UNIQUAC basiert ähnlich wie UNIFAC auf Stoffgruppen. Der Vergleich des aromatischen 6er-Ringes mit einer bis zu 36 C-Atomen langen Paraffinkette legt den Schluss nahe, dass der aromatische Einfluss auf das Lösungsmittel sehr gering ist. Modelle, welche auf Gruppenbeiträgen beruhen, sind für dieses Problem möglicherweise nicht geeignet. Alternativ müssten Modelle wie SRK oder PR verwendet werden. Jedoch führten diese Modelle zu einer Fehlermeldung des Extraktors, sodass die k-Werte nicht genutzt werden können.

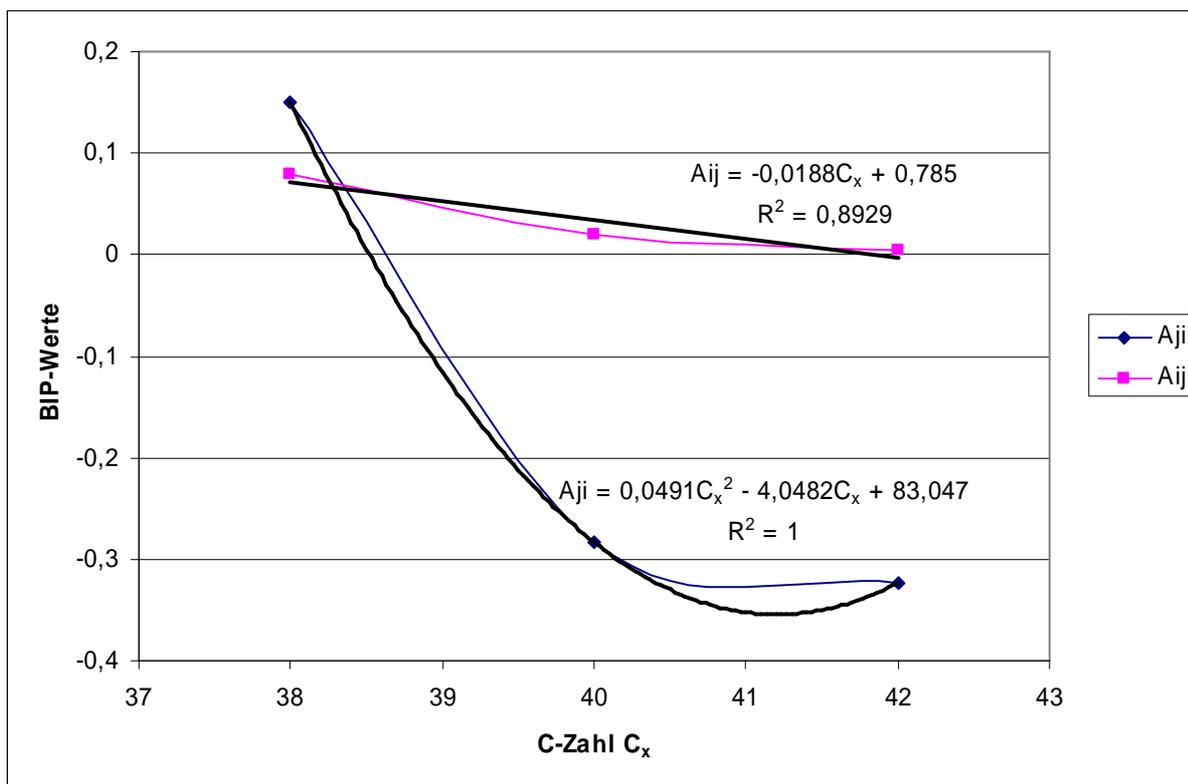


Abbildung 29: BIP-Werteverlauf über der Kohlenstoffanzahl für NMP zu den Komponenten der Aromaten

Bei den Naphthenen konnten für die 5 letzten Komponenten aus Zeitgründen die BIP's nicht vollständig angepasst werden. Eine globale Optimierung über alle Komponenten war bei der händischen Anpassung auch kaum möglich. Diese Tatsache könnte den Verlauf dieser BIP's erklären. Eine vollständige Anpassung in diesem Bereich würde eventuell zu passenden Ergebnissen führen. Eine computerbasierte programmierte Anpassung der BIP's könnte viel Zeit sparen und eine schnellere Aussage über den Verlauf der Parameter ermöglichen.

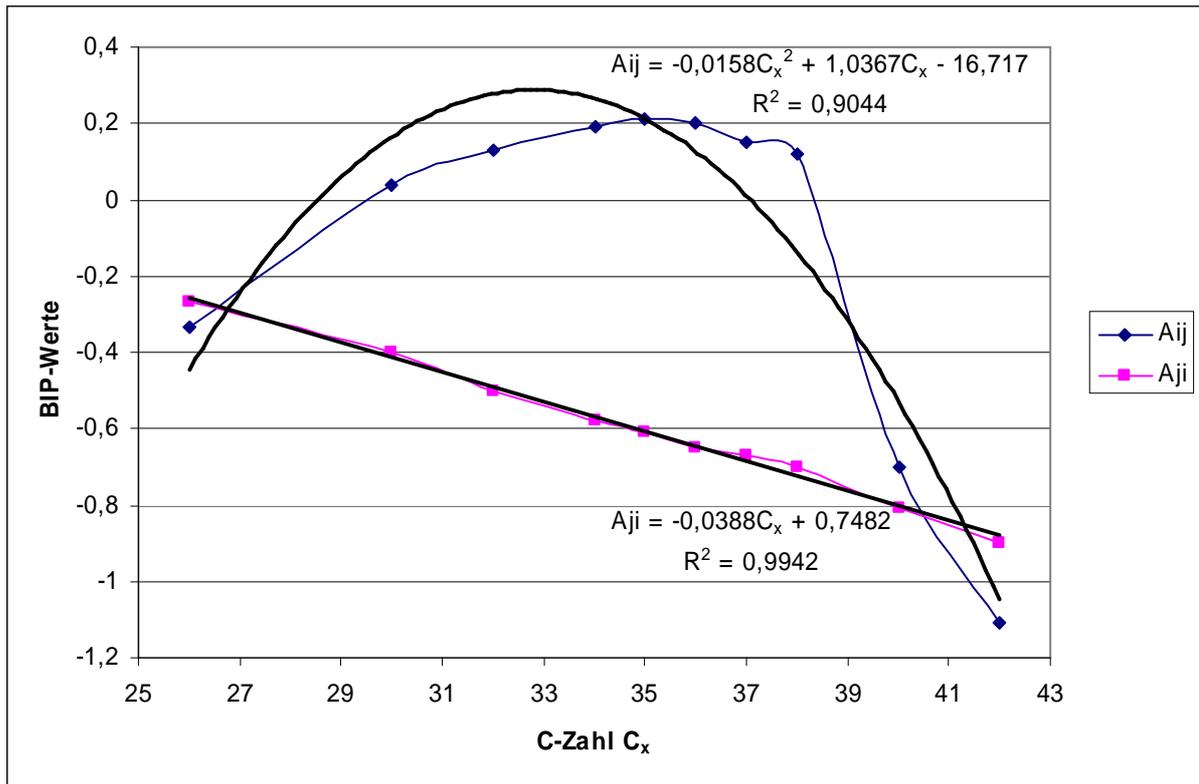


Abbildung 30: BIP-Werteverlauf über der Kohlenstoffanzahl für NMP zu den Komponenten der Naphthene

Auch bei den Paraffinen könnte eine über alle Komponenten durchgeführte Anpassung zu besseren Ergebnissen führen. Dadurch könnte sich vor allem bei den letzten vier Parametern eine Differenzierung ergeben. Möglicherweise würden auch ähnliche oder gleiche A_{ij} für dieselbe C-Zahl bei allen Stoffgruppen zu besseren Ergebnissen bei den A_{ij} führen.

In allen Diagrammen steht die blaue Farbe für die veränderten BIP's, während pink die vorgegebenen Werte darstellt. Die Vorgabe richtet sich weitgehend nach einer linearen Abhängigkeit von der C-Zahl.

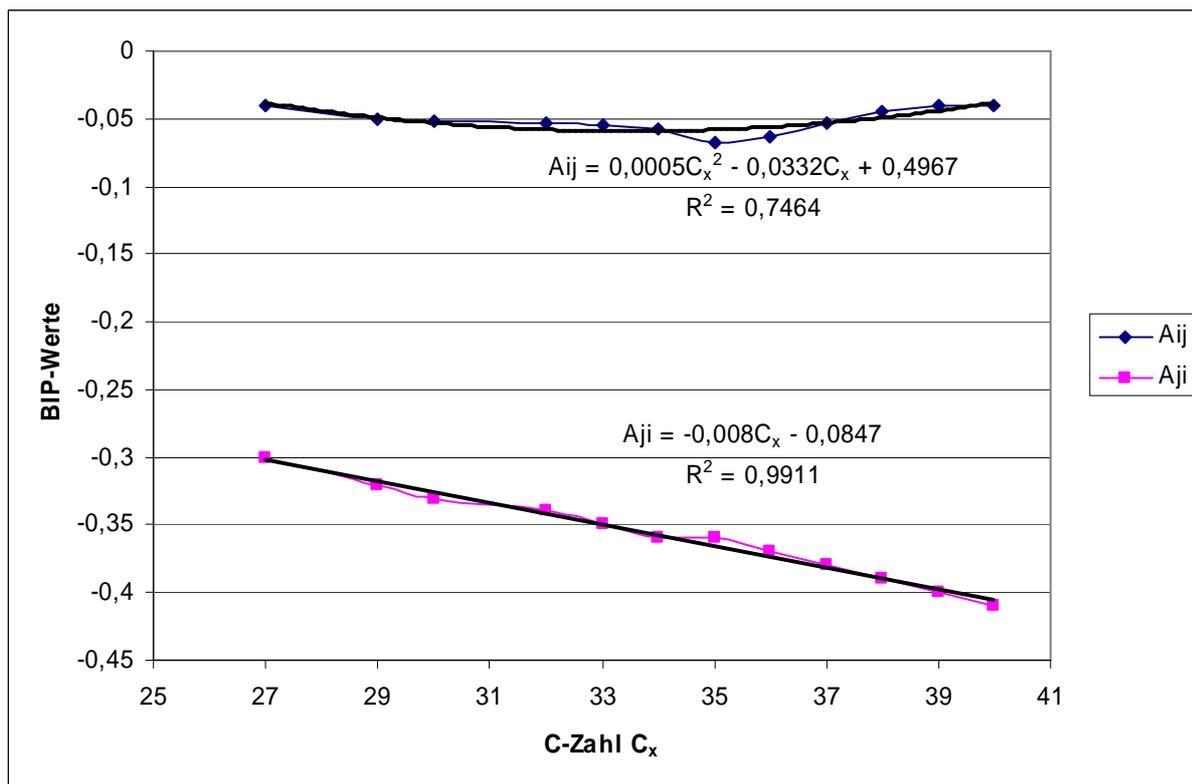


Abbildung 31: BIP-Werteverlauf über der Kohlenstoffanzahl für NMP zu den Komponenten der Paraffine

Wie schon bei den Ergebnissen angemerkt, mussten die BIP's überprüft werden. An dieser Stelle soll mit Abbildung 32 die grafische Darstellung zur Entwicklung der Anteile von Aromaten, Naphthenen und Paraffinen gegenüber steigendem Lösungsmittel im Extraktstrom dargestellt werden. Mit steigender Extraktmenge sinkt der Anteil an Aromaten im Gesamtstrom. Bei 71500 kg/h an NMP im Zulauf, was einem Verhältnis von Feed zu NMP von 1:2,6 entspricht, werden fast die Eingangswerte des Gemisches erreicht. Das liegt daran, weil keine Trennung mehr erfolgt, sondern fast alles in den Extraktstrom übergeht. Dies ist in Abbildung 33 zu sehen. Der Extraktionsgrad spiegelt dabei wider, wie viel von der Eingangsmenge im Extrakt ist. Klar erkennbar ist dabei der starke Anstieg von Naphthenen und Paraffinen im Bereich von 63000 – 71500 kg/h. Am letzten Punkt erreichen alle Stoffgruppen annähernd den Extraktionsgrad von 1. Weiterhin ist am Extraktionsgrad zu erkennen, dass die Aromaten am stärksten durch NMP extrahiert werden. Das wird deutlich, weil die Extraktionsgerade der Aromaten immer über den Geraden der anderen beiden Stoffgruppen liegt. Paraffine gefolgt von Naphthenen werden schwächer durch NMP extrahiert. Dieses Ergebnis entspricht auch der Theorie. Ebenfalls sind die bei den Ergebnissen erwähnten Fehlerbereiche gekennzeichnet.

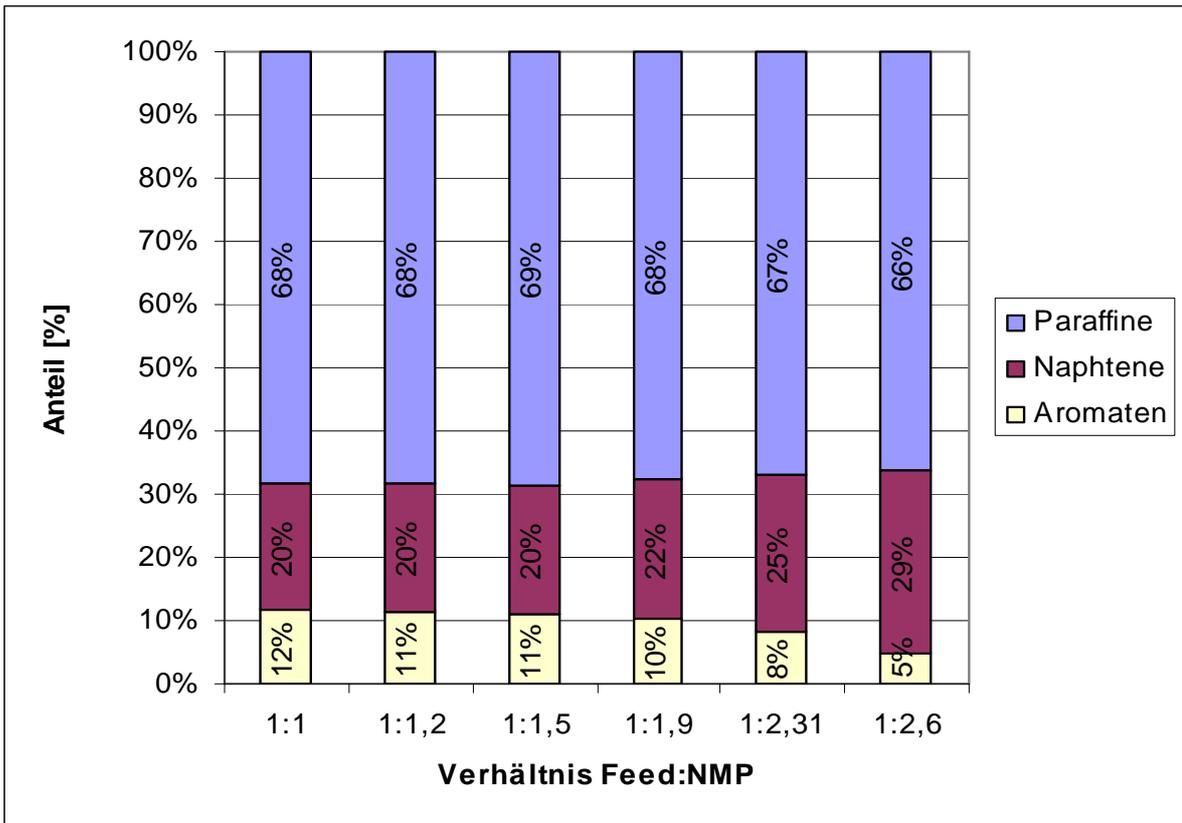


Abbildung 32: Anteile an P, N, A im Extraktstrom in Abhängigkeit vom Lösungsmiteileingang

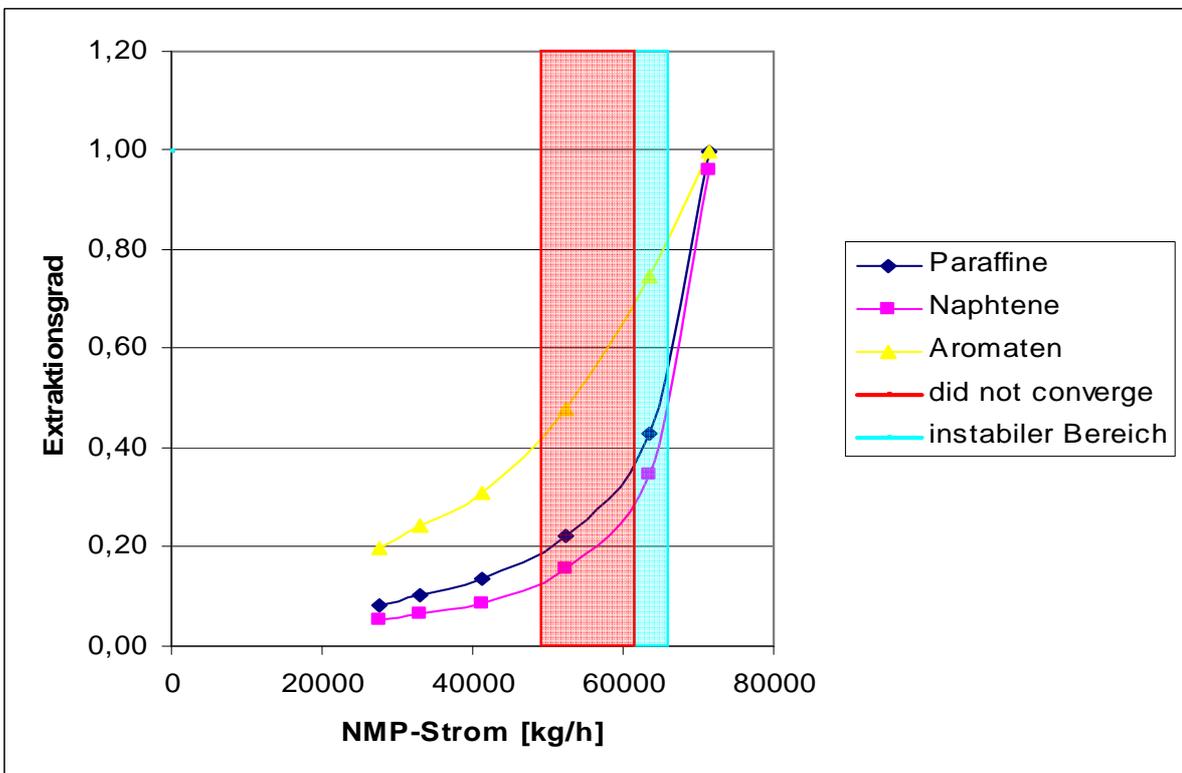


Abbildung 33: Extraktionsgrad der Stoffgruppen im Extraktstrom bei steigendem NMP-Einsatz und 27500 kg/h Feedzulauf

Eine weitere Auswertemöglichkeit liefert die Ausbeute. In Abbildung 34 ist die Ausbeute im Extrakt von P, N und A in Bezug auf den Lösungsmittelzulauf dargestellt.

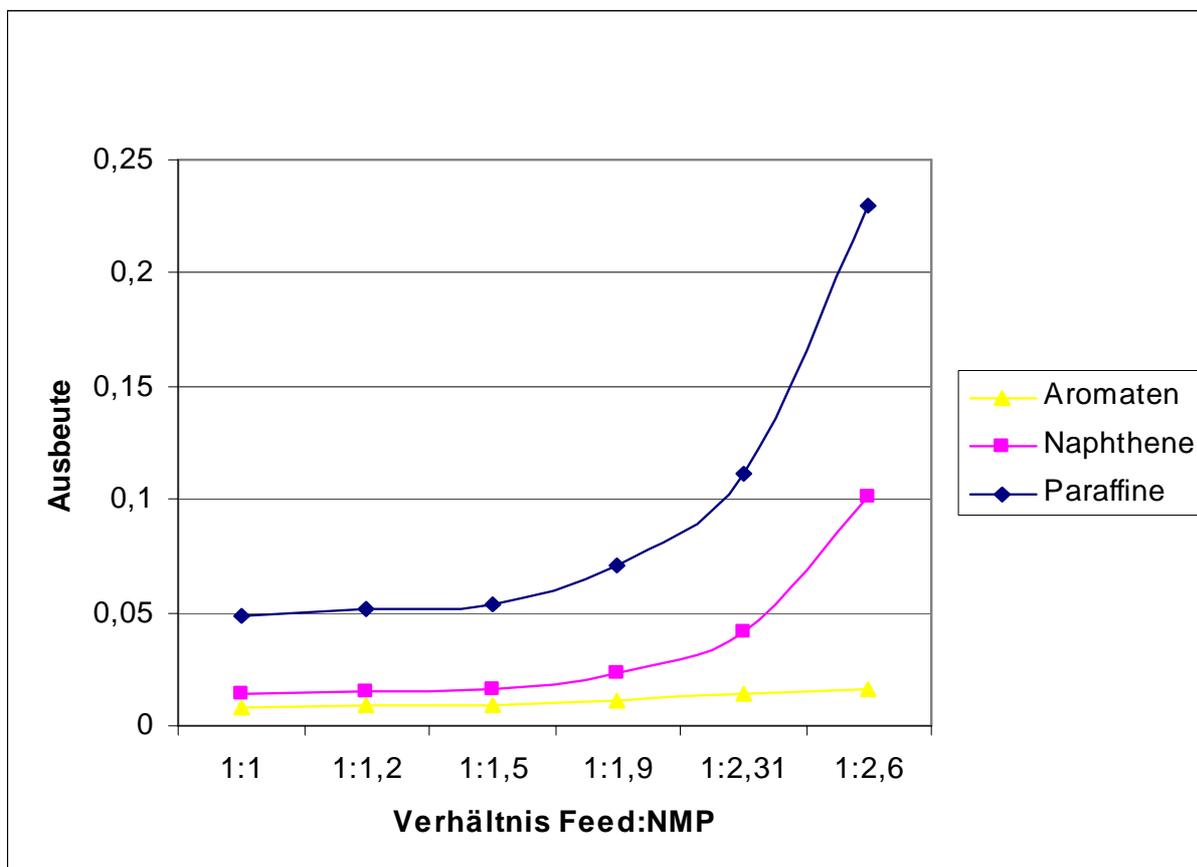


Abbildung 34: Ausbeute der Stoffgruppen im Extraktstrom in Abhängigkeit vom eingesetzten NMP

Ähnlich wie beim Extraktionsgrad sind bei der Ausbeute im Extrakt die starken Anstiege von Paraffinen und Naphthenen zu erkennen. Deutlicher wird dies, wenn die Ausbeute für das Raffinat betrachtet wird. Abbildung 35 stellt dies dar. Mit steigender Lösungsmittelmenge werden P, N, A weniger im Raffinat. Die Veränderung des NMP-Zulaufs beeinflusst alle drei Stoffgruppen unterschiedlich stark. Das liegt wahrscheinlich hauptsächlich an der Menge in der die Stoffgruppen im Gemisch vorliegen. Die Paraffine sind mit 65 % die größte Gruppe und deshalb gibt es da die stärksten Veränderungen. Die Aromaten mit nur 5 % unterliegen kaum einer Beeinflussung.

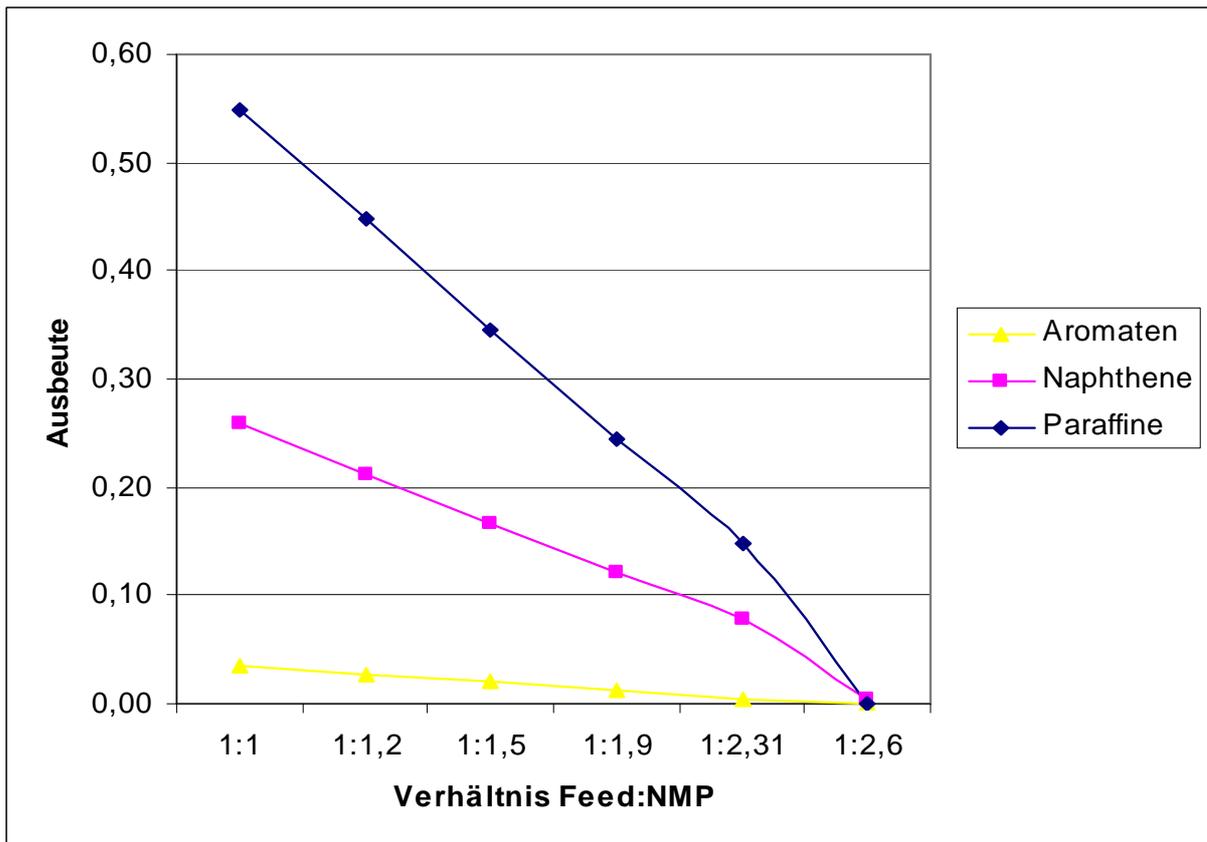


Abbildung 35: Ausbeute der Stoffgruppen im Raffinatstrom in Abhängigkeit vom eingesetzten NMP

Auffallend ist an der Darstellung der nahezu geradlinige Abfall aller drei Stoffgruppen. Ob die unterschiedlich starke Beeinflussung wirklich an der Zusammensetzung liegt oder stoffspezifisch ist, könnte durch Veränderung der Eingangszusammensetzung geprüft werden.

Ausbeute und Extraktionsgrad sind nützlich für Überlegungen, welche Menge NMP als Extraktionsmittel verwendet werden muss. Beide Werte haben etwa die gleiche Aussage. Je höher NMP im Zulauf ist, desto mehr Aromaten können in die Extraktphase übergehen. Nachteil ist dabei aber, dass auch mehr Naphthene und Paraffine in diese gelangen. Bei Betrachtung der Verläufe des Extraktionsgrades der drei Stoffgruppen fällt der breite Bereich zwischen Aromaten und Paraffinen auf. Wird die Differenz zwischen den beiden Verläufen gebildet, wie in Abbildung 36, ergibt dies ein Maximum. Dieses Maximum ist in dem Fall die optimale Menge an NMP im Zulauf, da die extrahierte Menge an Aromaten im Vergleich zu Naphthenen und Paraffinen am größten ist.

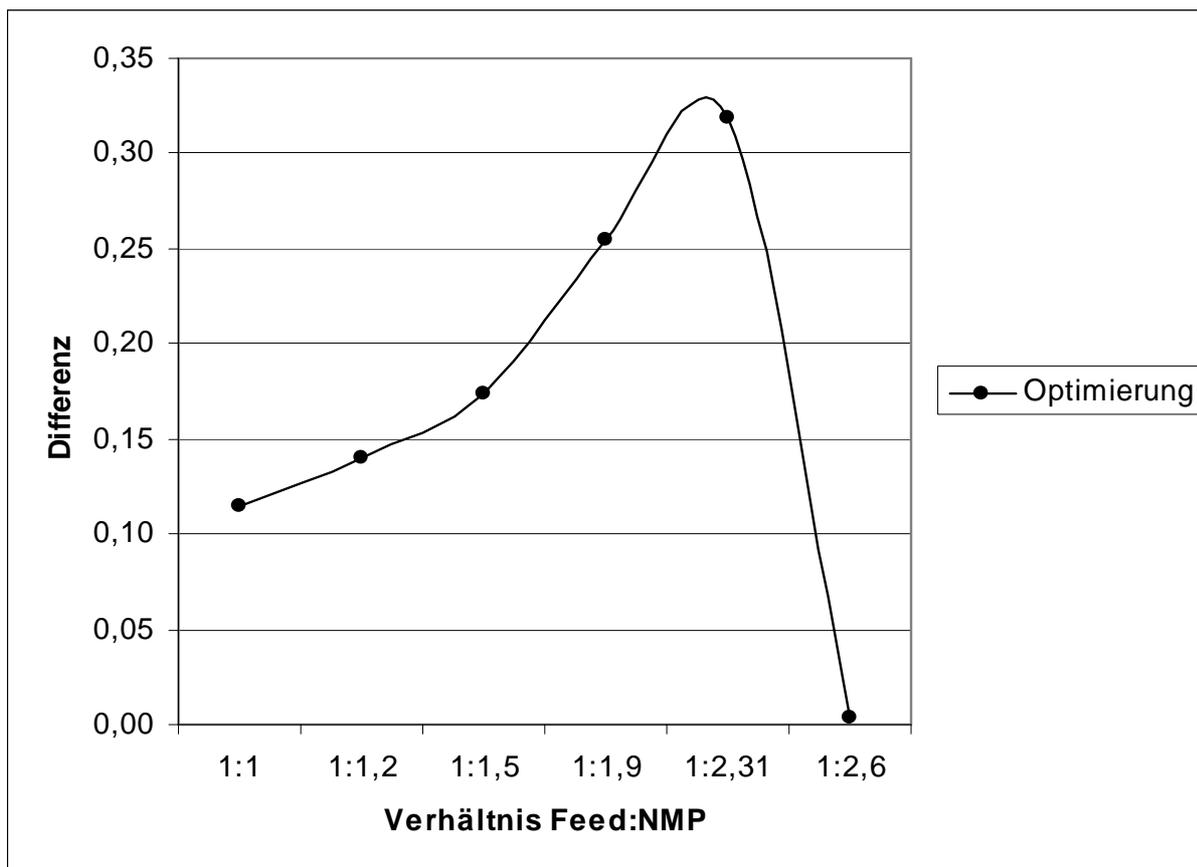


Abbildung 36: Differenz zwischen den Extraktionsgraden von Aromaten und Paraffinen

Durch den starken Anstieg der Paraffin- und Naphthenmenge bei höherer NMP-Zugabe und dem daraus folgenden steilen Abfall in der Differenz zwischen Aromaten und Paraffinen, wäre eine optimale Zulaufmenge < Maximum zu wählen. Die Gesamtmenge an extrahierten Aromaten würde zwar kleiner werden, jedoch der Anteil von Aromaten im Extrakt würde steigen.

Ein ähnliches Bild liefert auch die Selektivität von den drei Stoffgruppen, wie in Abbildung 37 zu sehen. Die Selektivität von NMP gegenüber den Aromaten ist am größten. Sie steigt stark im Bereich von 40000-64000 kg/h an. Der Anstieg bei Paraffinen und Naphthenen ist dagegen schwach.

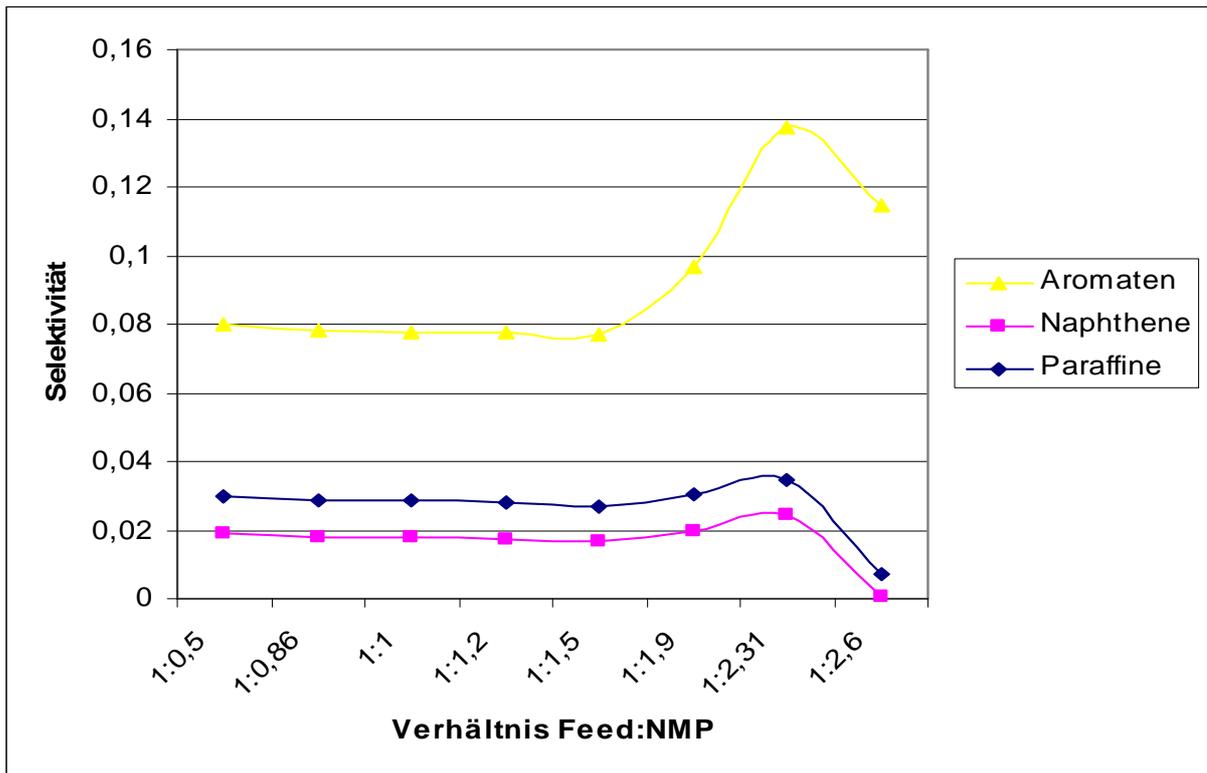


Abbildung 37: Selektivität des Lösungsmittels NMP gegenüber den drei Stoffgruppen

4.3 Dreiecksdiagramm

Für die Bestimmung der notwendigen Bodenanzahl kann in den meisten Fällen ein Dreiecksdiagramm genutzt werden. Da es sich aber in diesem Fall eigentlich um ein Vielstoffgemisch handelt, kann ein solches Diagramm nur unter definierten Voraussetzungen angewendet werden. Die Erste ist die Zusammenfassung aller Komponenten der Aromaten zu einem einzigen Stoff, welcher den Wertstoff (S) darstellt, bzw. die übergehende Komponente. Die Komponenten der Paraffine und Naphthene werden zu einem weiteren Stoff zusammengefasst – dem Trägerstoff (T) – der das Lösungsmittel für S im Feed darstellt. NMP als Lösungsmittel (L) bleibt unverändert und nimmt den Wertstoff während der Extraktion auf. Aus der Simulation des Beispiels (siehe Punkt 3.3), können die Eingangs- und Ausgangsdaten entnommen werden. Die Daten der Zusammensetzung sind in Tabelle 23 enthalten.

Tabelle 23: Verwendete Daten zur Konstruktion des Dreiecksdiagramms

Beladung	Feed	Lösungsmittel	Raffinat	Extrakt
w _L (NMP)	0	1	0,162	0,85
w _S (Aromaten)	0,05	0	0,017	0,012
w _T (Paraffine & Naphthene)	0,95	0	0,821	0,138
Massenstrom [kg/h]	27500	63533		

Die Gleichgewichtsdaten zur Konstruktion der Binodalkurve sind durch CHEMCAD bestimmbar. Dazu ist eine gesonderte Simulation aus mehreren Flash-Einheiten als Kaskade zu verwenden. Über diese Simulation können Daten zu den Gleichgewichtszuständen auf den Böden gewonnen werden. Die Zwischenströme von einem Flash zu dem nächsten Flash entsprechen der Zusammensetzung auf einem theoretischen Boden. Daraus sind die Konoden für die Binodalkurve bestimmbar.

Zur Erstellung des Dreiecksdiagramms stand eine vorbereitete EXCEL-Datei zur Verfügung. Die bekannten und bestimmten Daten waren in die markierten Felder zu übertragen. Das erhaltene Diagramm ist im Anhang 7 dargestellt. Abbildung 37 zeigt einen vergrößerten Ausschnitt, wo die Stufenkonstruktion besser sichtbar ist. An Hand der roten Punkte mit Verbindungslinien ist erkennbar, dass 2 theoretische Böden nötig sind. Dies entspricht auch der Tatsache, da bei der Simulation, aus der die Daten kommen, 2 Böden für die Trennung verwendet wurden. Das verwendete Modell mit allen Anpassungen ist somit eine gute Grundlage.

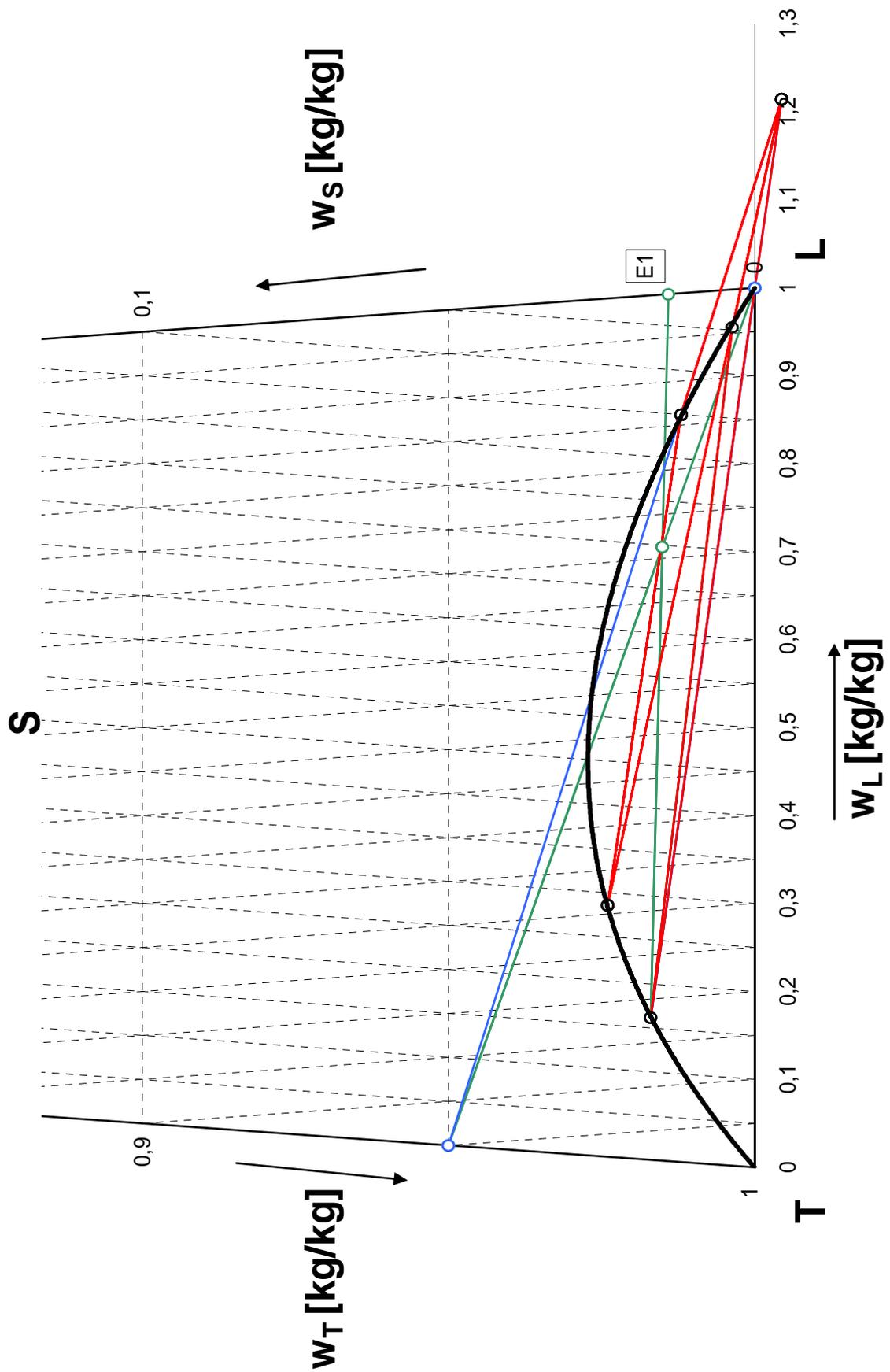


Abbildung 38: Dreiecksdiagrammausschnitt zur Bestimmung der erforderlichen Stufenzahl

4.4 Diskussion

Die Auswertung in Punkt 4.2 liefert im Bereich des Lösungsmiteleinflusses schon gute Ergebnisse. So ist erkennbar, dass die Menge an Lösungsmittel eine große Rolle spielt. Dabei treten zwei gegenläufige Trends auf. Bei niedrigen Lösungsmittelmengen ist der Anteil an extrahiertem Wertstoff (Aromaten) im Extrakt am größten. Die Absolutmenge an Aromaten ist jedoch gering. Mit steigender Lösungsmittelmenge steigt auch die Menge an extrahiertem Wertstoff, jedoch verringert sich deren Anteil im Extrakt. Es gibt einen optimalen Punkt, wo der größte Teil der Aromaten extrahiert wird und die Menge an Paraffinen und Naphthenen noch vergleichsweise niedrig ist. Wie der Auswertung weiter zu entnehmen ist, gibt die Simulation auch eine gute Verteilung der Selektivitäten von NMP gegenüber Aromaten, Paraffinen und Naphthenen wieder. Aus theoretischer und praktischer Erfahrung ist bekannt, dass NMP selektiv Aromaten extrahiert. Die Simulation ist in diesem Bereich korrekt. Dies zeigt sich beim Extraktionsgrad und der Einzelselektivität.

Wie im vorhergehenden Abschnitt erläutert, ist die Simulation für dieses Problem gut einsetzbar, jedoch sind die Wechselwirkungsparameter noch weiter zu optimieren. Zudem müssen die BIP's für die restlichen Komponenten der erstellten Datenbank ermittelt werden, welche bei der Anpassung im Zuge dieser Arbeit nicht berücksichtigt werden konnten. Ob dabei jedoch weiter mit den Annahmen verfahren werden kann wie in dieser Arbeit, ist zu klären, da temperaturabhängige Parameter besser sind. Jedoch ist das gewählte Modell UNIQUAC trotz seiner Vorzüge nicht so sehr für das Problem der Kohlenwasserstoff-Extraktion geeignet. Üblicher sind SRK oder Peng Robinson. Aus diesem Grund wäre ein Übergang zu einem dieser Modelle günstig. Die Gruppenwechselwirkungsmodelle UNIFAC und UNIQUAC sollten eigentlich nur für die Erstellung der Komponenten verwendet werden. In der Auswertung wurde schon erwähnt, welche Schwierigkeiten bei diesen Modellen auftreten – insbesondere in Bezug auf die Unterscheidung zwischen Benzolring und Paraffinkette. Für eine erste grobe Abschätzung der Stoffeigenschaften sind die Modelle geeignet, jedoch wie bei der Anpassung der Eigenschaften für die Komponenten festgestellt wurde, gibt es teils erhebliche Abweichungen vom tatsächlichen Wert. Deshalb mussten diese Eigenschaften für die neuen Komponenten ermittelt werden. Bei der Erstellung weiterer Komponenten, oder von Zwischenkomponenten, sind die Eigenschaften ebenfalls anzupassen. Auch erstellt UNIFAC bei neuen Komponenten nicht für alle Eigenschaften Werte. Sind Eigenschaften von Interesse, z.B. der Brechungsindex, müssen dafür erst Werte erstellt werden. Das ganze bedeutet viel Arbeit und die USER-DB sollte immer auf

dem neuesten Stand gehalten werden. Wegen des hohen Arbeitsaufwandes könnten auch in diesem Bereich andere Lösungen, wie bspw. Pseudokomponenten, eine gute Alternative sein. Jedoch ist mit dieser Arbeit eine hervorragende Grundlage gelegt und die erstellten EXCEL-Dateien und Makros erleichtern spätere Arbeiten.

Eine der Grundlagen – die Gammaverteilung – liefert auch weitere wichtige Aussagen, die für diese Arbeit keine vorrangige Bedeutung hatten, aber dennoch sehr von Interesse sein können. Aus der ermittelten Gammaverteilung (Abbildung 39) für die drei Stoffgruppen im Eingangsstrom, kann durch Integrieren die Funktion $F(T_s)$ gebildet werden. Abbildung 40 stellt das Ergebnis dafür dar. Bei Tauschen der Achsen ist es somit möglich die Siedeverläufe für die Stoffgruppen abzuleiten (Abbildung 41). Diese Transformation ist ein bedeutender Schritt für die Simulation und Auswertung von Solvent-Extraktionsprozessen. Es wäre möglich, daraus auch Pseudokomponenten herzuleiten und diese für Simulationen zu verwenden.

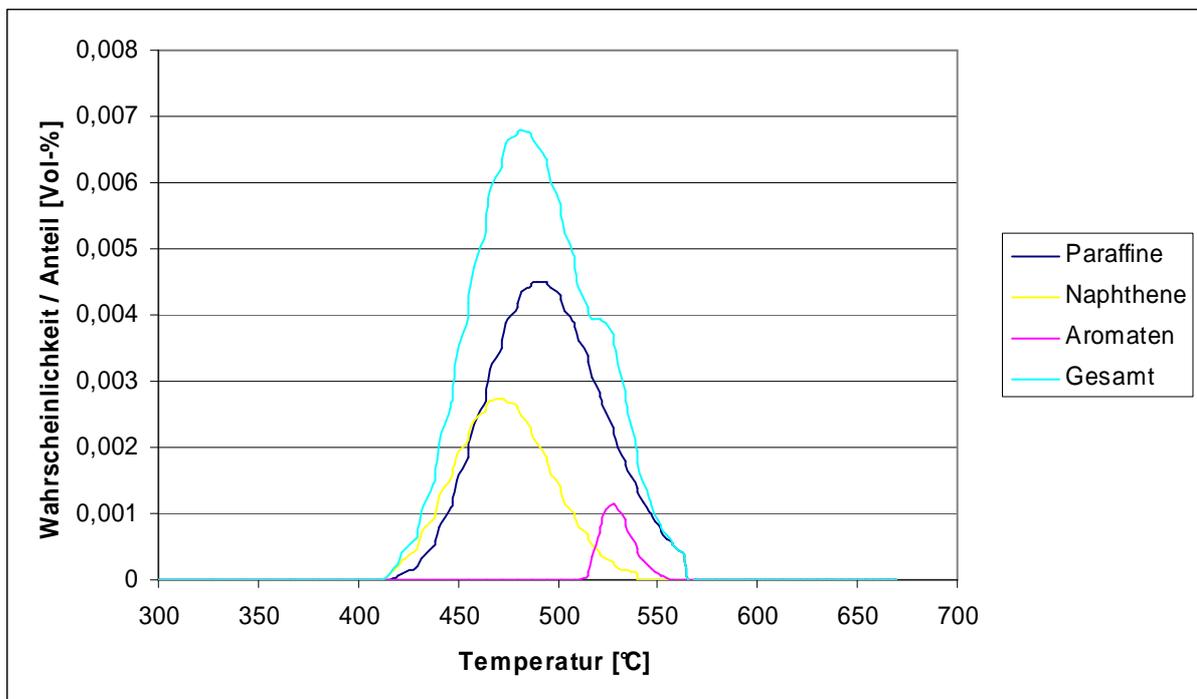


Abbildung 39: Ermittelte Gammaverteilung für die drei Stoffgruppen und die Gesamtverteilung

Bei der Gammaverteilung, wie in Abbildung 39 zu sehen, fehlen jedoch noch wichtige Stoffgruppen. PAC's und Isoparaffine blieben in dieser Arbeit unberücksichtigt und sind deshalb auch nicht bei der Gammaverteilung aufgeführt. Jedoch der Verlauf der drei erfassten Stoffgruppen entspricht recht gut dem theoretisch erwarteten Verlauf. Wo sich die anderen beiden Gruppen bei dieser Verteilung einordnen, ist in weiteren Arbeiten zu klären.

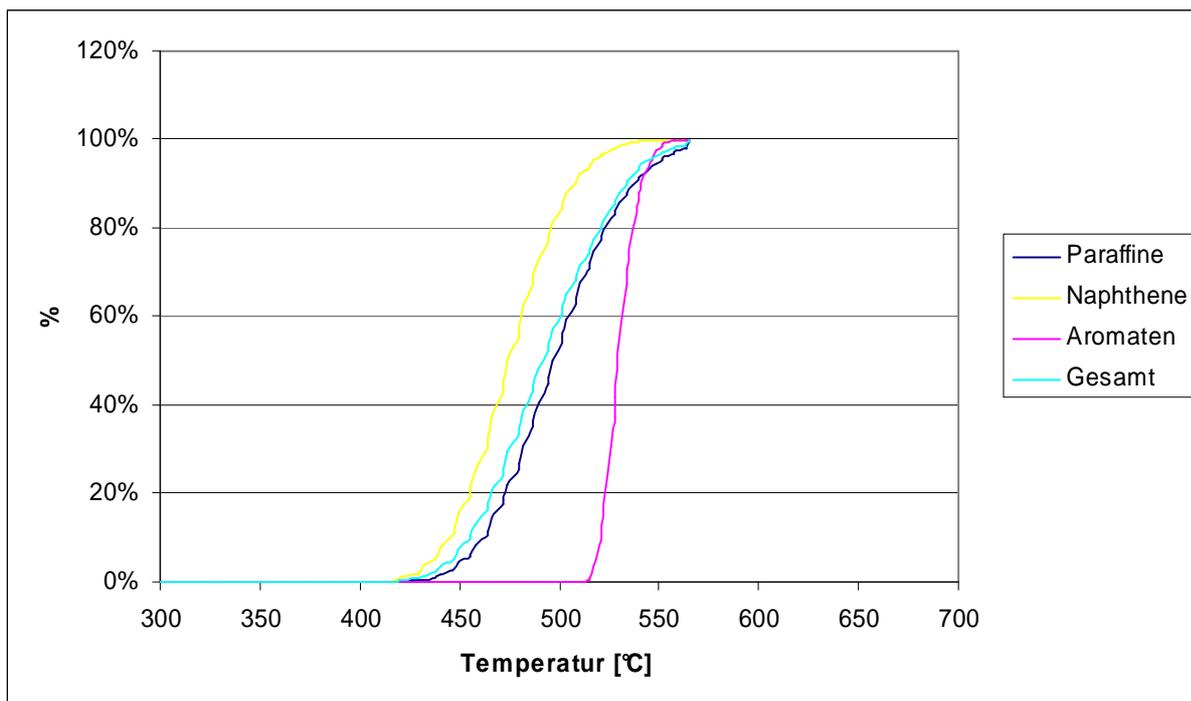


Abbildung 40: F(Ts)-Funktionen für die drei Stoffgruppen und als Gesamtfunktion

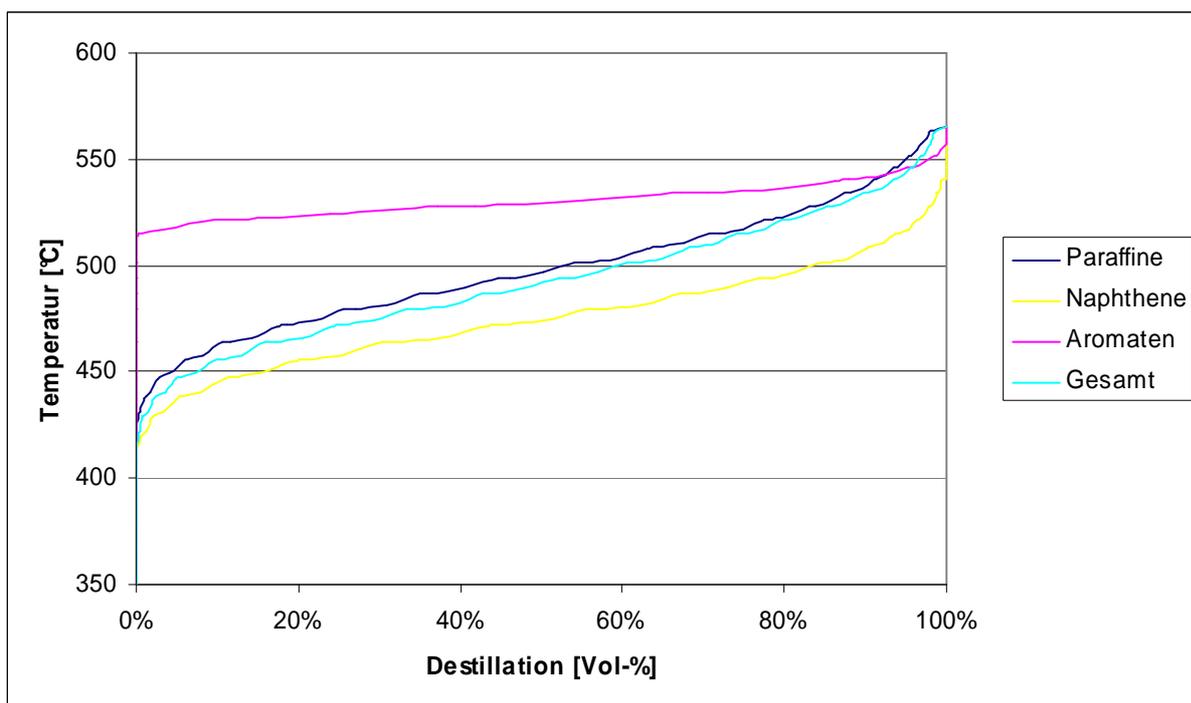


Abbildung 41: Siedeschnitte für die drei Stoffgruppen und gesamter Siedeverlauf

Die Gammaverteilung und daraus folgend die F(Ts)-Funktion, sowie die Siedeschnitte nutzen zur gleichmäßigen, stetigen Darstellung einige Zwischenwerte die als Komponenten in den einzelnen Stoffgruppen gar nicht vorhanden sein

können. Ein Vergleich von dem Gesamtsiedeschnitt mit dem Soll-Siedeverlauf ist deshalb nicht sinnvoll. Abbildung 42 zeigt diese relativ starke Abweichung.

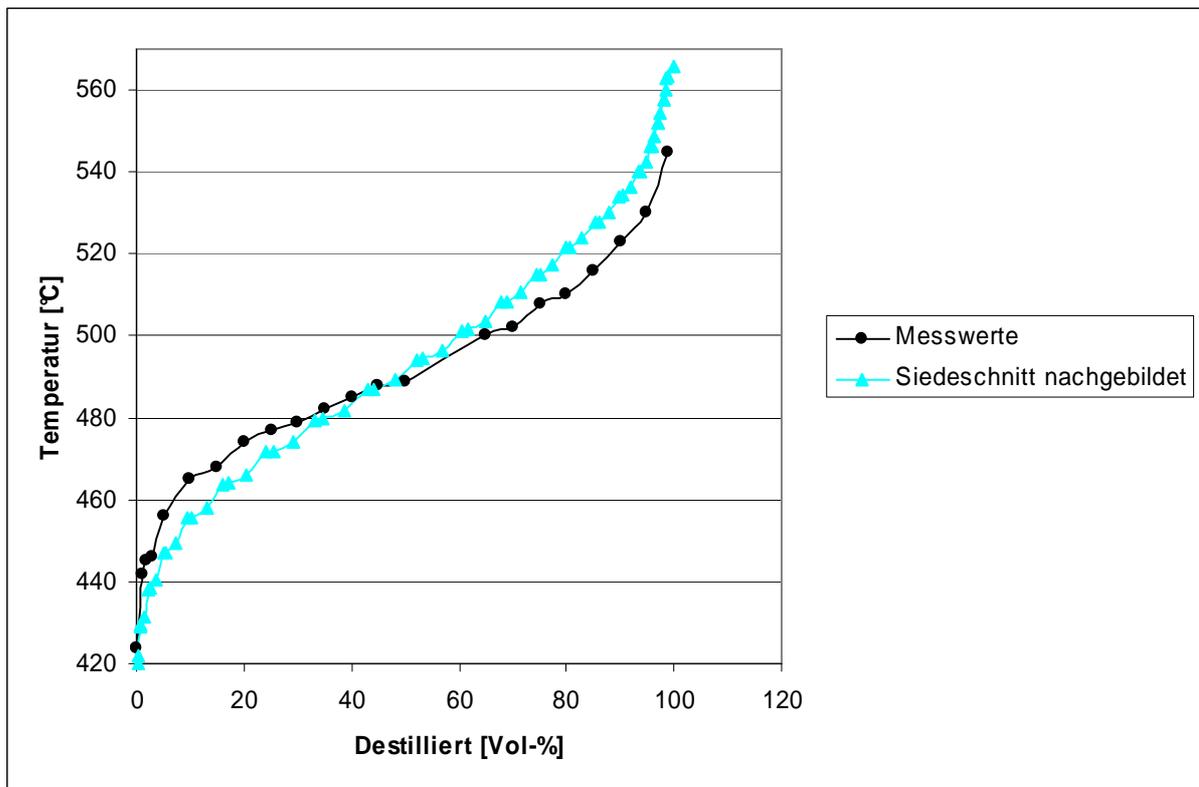


Abbildung 42: Vergleich des Soll-Siedeverlaufs mit dem durch die Gammaverteilung nachgebildeten Siedeverlaufs

Nicht zuletzt kann dies, wie bei den Siedekurven unter Punkt 3.1.3.2 zu sehen, an der optimalen Anpassung der Verteilung an die Stützstellen liegen. Daraus kann geschlossen werden, dass die Gammaverteilung je nach Bedürfnissen optimal angepasst werden kann. Wenn die Anpassung mit allen Komponenten erfolgt, könnte auch der Siedeschnitt aus der Gammaverteilung einen besseren Gesamtverlauf liefern. Daran ist jedoch erkennbar, welches große Potential in der Verwendung einer Gammaverteilung steckt.

4.5 Weitere Erkenntnisse

In Verbindung mit dieser Arbeit konnte festgestellt werden, dass der UOP-Faktor, im Gegensatz zu bisherigen Annahmen, keinen festen Wert für eine Stoffgruppe besitzt. Abbildung 43 zeigt den Verlauf in Abhängigkeit zur Siedetemperatur. Diese Erkenntnis kann insbesondere bei der Verwendung von Pseudokomponenten in Simulationen eingesetzt werden. Der Verlauf bei den Aromaten bedarf aber vorher genauerer Untersuchungen.

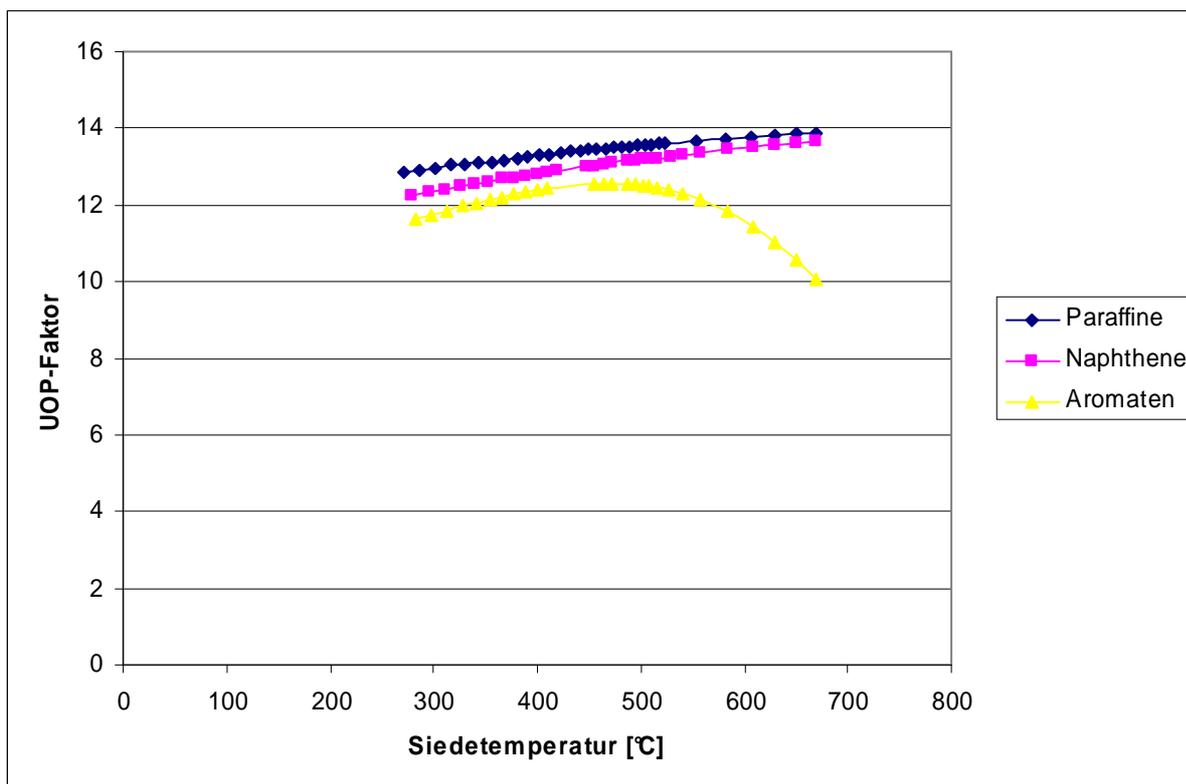


Abbildung 43: Verlauf des UOP-Faktors der drei Stoffgruppen in Abhängigkeit der Siedetemperatur

Während die Paraffine und Naphthene einen nahezu linearen Anstieg aufweisen, haben die Aromaten einen parabolischen Verlauf mit einem ausgeprägten Maximum bei einer Temperatur von ~ 475 °C. Dies liegt an dem Dichteminimum und führt bei dem UOP zu einem Maximum. Jedoch ist der starke Abfall im weiteren Verlauf mit großer Vorsicht zu betrachten, da auch für diesen Bereich die Dichte einen großen Einfluss hat und wie in Abbildung 17 bei Punkt 3.1.2.2 zu sehen, wurde die Dichte mit einer quadratischen Funktion extrapoliert. Wegen fehlender Literaturwerte für den höheren Bereich, kann nur die Vermutung geäußert werden, dass es auch für die homologe Reihe der Aromaten eine spätere logarithmische Entwicklung geben wird, wie bei Paraffinen und Naphthenen. Es ist somit denkbar, dass der UOP nach einem Abfall ein Minimum erreicht und dann wieder ansteigt. Wie Abbildung 44 zu entnehmen ist, würden für Untersuchungen zu dem genauen Verlauf Benzolalkane mit einer C-Zahl zwischen 40 und 70 in Frage kommen.

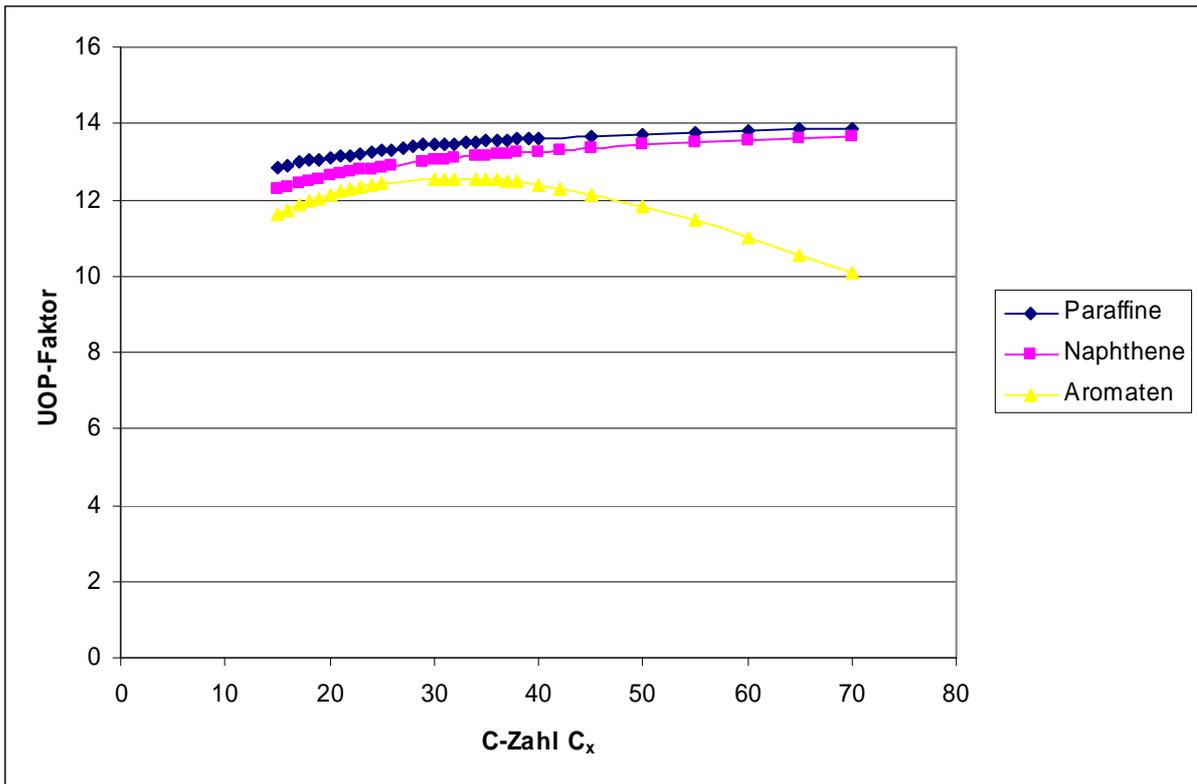


Abbildung 44: Verlauf des UOP-Faktors der drei Stoffgruppen in Abhängigkeit der Kohlenstoffanzahl

5. Zusammenfassung & Ausblick

Die Solvent-Extraktion dient bei der Raffination, d.h. bei der Aufarbeitung der Destillatfraktionen und dem DAO, der Abtrennung von Aromaten. Dadurch können die Eigenschaften bei der Weiterverarbeitung zu Schmierölprodukten verbessert werden und auch der Aromatenextrakt ist wertvoll, da er zu TDAE weiterverarbeitet werden kann. Zum derzeitigen Zeitpunkt erfolgt die thermodynamische Berechnung und Auslegung von Solvent-Extraktions-Anlagen im Wesentlichen auf der Basis von Erfahrungswerten. In Zukunft sollen die Trennvorgänge im Extraktor durch Computerprogramme simuliert werden, um damit eine höhere Genauigkeit bei der Auslegung solcher Anlagen zu erreichen.

Im Rahmen dieser Masterarbeit wurden thermodynamisch begründete Auslegungsgrundlagen zur Solvent-Extraktion erstellt. Des Weiteren wurden Anpassungsstrategien erarbeitet, um die Simulationsergebnisse an Analyseergebnisse anzupassen. Die Anpassung erfolgte hauptsächlich durch die gezielte Veränderung der Binären Interaktions-Parameter, da diese einen direkten Einfluss auf das Ergebnis der Solvent-Extraktion haben. Das dafür genutzte thermodynamische Modell war UNIQUAC.

Zuvor mussten jedoch einige Grundlagen für das Prozesssimulationssystem CHEMCAD gelegt werden. Dabei konnte auch die Eignung des USER-Komponentensystems bezüglich der Anwendung verschiedener thermodynamischer Modelle geprüft werden, um für die eigentliche Hauptsimulation das passende auswählen zu können.

Die Erstellung einer USER-Datenbank, mit typischen Komponenten für Vakuum-Destillatfraktionen und DAO, war der erste Schritt zum Komponentensystem. Neben den schon vorhandenen Komponenten aus der Systemdatenbank, mussten aber auch viele Stoffe komplett neu erstellt werden. Mehr als 55 Komponenten wurden für die Stoffgruppen erzeugt. Die Neuerstellung erfolgte mit der Gruppenbeitragsmethode UNIFAC und daran angepasst wurde auch ein allgemeines Bezeichnungssystem für alle Komponenten entwickelt. Im weiteren Vorgehen lag die Konzentration auf den drei Stoffgruppen der Paraffine, Naphthene und Aromaten. Für möglichst präzise Ergebnisse wurden im zweiten Schritt die Eigenschaften, insbesondere Dichte und Viskosität, der neuen Komponenten mit Hilfe der schon vorhandenen Stoffe und deren Eigenschaften extrapoliert. Daraus ergab sich die Beschränkung auf jeweils eine homologe Reihe. Der dritte Schritt war die Auswahl der erforderlichen Komponenten um die Eigenschaften eines Gemisches für die Extraktion gut wiederzugeben. Aus der Literaturrecherche war die Anwendung von Gammaverteilungen für solche Fälle bekannt. Durch Beispieldaten aus firmeninternen Quellen konnten über die Siedeverläufe die Parameter der

Gammaverteilung angepasst werden. Auf Grund dieser Anpassungen wurde ersichtlich, dass noch wenige (1-5) Pseudokomponenten notwendig sind, um den Siedeverlauf und die Eigenschaften genau zu erreichen. Die Pseudokomponenten gleichen dabei Einschränkungen und Annahmen aus, die zur Vereinfachung getroffen werden mussten. Auch wegen fehlender Informationen zu Anteilen an PAC's, Isoparaffinen, Asphaltene und Harzen im Gemisch, würde es ohne Pseudokomponenten zu Ungenauigkeiten kommen. Der letzte Schritt war dann der Aufbau eines Extraktormodells zur Simulation und thermodynamischen Berechnung einer kompletten Extraktionskolonne.

Die Hauptaufgabe war die Erarbeitung einer Auswertestrategie zur Anpassung der BIP's an experimentell ermittelte Raffinat- und Extraktmengen und Eigenschaften. Dafür lagen Analysenergebnisse einer technischen Großanlage vor. Im Rahmen der Anpassung wurden mehrere Varianten untersucht, um die Simulationsergebnisse möglichst genau den Analysenergebnissen anzunähern. Durch die Anpassung der BIP's von Hand, konnte ein Gefühl entwickelt werden, worauf es bei einer computerbasierten Optimierung ankommt. Die Analysenergebnisse konnten mit einer guten Übereinstimmung durch die Simulation erreicht werden, allerdings kam es für den gewünschten Bereich des NMP-Zulaufstroms zu Fehlermeldungen. Da jedoch bei veränderten Ausgangsbedingungen die Simulation realistische Werte liefert, ist die Ursache für die Fehlermeldung unklar. Als Schlussfolgerungen aus den Untersuchungen ergeben sich die folgenden Punkte:

- ☑ Die Anpassung des USER-Komponentensystems an reale Gemische ist mittels der Gammaverteilung und weniger Pseudokomponenten möglich. Dabei können gute Übereinstimmungen in den Eigenschaften erreicht werden und die Anzahl an benötigten Stoffen auf wenige Schlüsselkomponenten beschränkt werden.
- ☑ Je mehr Analysedaten zu einem Gemisch vorliegen, desto genauer kann letztlich die Anpassung des Komponentensystems erfolgen.
- ☑ Mit der angepassten Gammaverteilung lassen sich auch andere Systeme aus reinen Pseudokomponenten verwenden.
- ☑ Der Einfluss von Wechselwirkungen der Kohlenwasserstoffe untereinander ist vernachlässigbar.
- ☑ Die Abstimmung der BIP's auf des Gemischsystem ist grundsätzlich möglich, erweist sich aber als schwierig, da die Wechselwirkung zwischen einer Komponente mit NMP auch alle anderen Komponenten beeinflusst, die in Wechselwirkung mit NMP stehen.
- ☐ Um eine Optimierung der Eigenschaften von Raffinat- und Extraktphase zu erreichen, ist eine Anpassung der BIP's notwendig, welche die

Veränderungen aller verwendeter Komponenten und der Stoffstromeigenschaften berücksichtigt. Dies ist nur über Computerprogramme möglich.

- ☒ Ein Temperatureinfluss konnte mit den BIP's nicht erfasst werden und müsste in weiteren Untersuchungen und Analyseergebnissen angepasst werden.
- ☒ UNIQUAC als Gruppenbeitragsmodell ist für die homologe Reihe der Aromaten nicht gut geeignet, da der Einfluss des Benzolringes mit einer sehr langen Paraffinkette zu ähnlichem Verhalten bei der Extraktion führen kann, wie bei einer reinen Paraffinkette.

Wichtige Grundlagen für das Gebiet der Solvent-Extraktion innerhalb der Simulation wurden mit dieser Arbeit gelegt. Für die Zukunft wären der weitere Ausbau der Stoffdatenbank mit den fehlenden Stoffen und die computergestützte Anpassung der Gemische denkbar. Weitere homologe Reihen, bzw. mehr Stoffe allgemein könnten eine Gemischanpassung verbessern. Auch könnte die Verwendung anderer Modelle wie Soave-Redlich-Kwong oder Peng-Robinson untersucht werden, ob eine BIP-Anpassung mit diesen Modellen einfacher ist und zu besseren Ergebnissen führt. Dafür könnten auch andere Simulationsprogramme wie z.B. Pro/II verwendet werden, um Stärken und Schwächen einzelner Programme herauszufinden. Die Verwendung aller Komponenten zur optimalen Bildung von Gemischeigenschaften wäre auch denkbar, würde aber eine sehr gute Rechnerleistung voraussetzen.

Allein schon an der Zusammenfassung ist zu erkennen, dass die Solvent-Extraktion der Petrolchemie für Simulationen ein hoch komplexes Gebiet ist. Überall auf der Welt beschäftigen Firmen Ingenieure und Forscher mit der Aufgabe, die komplexen Vielstoffgemische für Simulationen modellhaft nachzubilden oder vorhandene Simulationen zu optimieren. Auch wurde aufgezeigt, dass es für die Zukunft auf diesem Gebiet noch viel zu erforschen gibt. Je mehr Erkenntnisse zu diesem Komplex gewonnen werden können, desto besser und kostengünstiger lassen sich in Zukunft Solvent-Extraktionsanlagen planen und entwerfen.

Literaturverzeichnis

- [1] Sattler, Klaus
Thermische Trennverfahren – Grundlagen, Auslegung, Apparate
3. Auflage, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 2001
- [2] [http://de.wikipedia.org/wiki/Aktivit%C3%A4t_\(Chemie\)](http://de.wikipedia.org/wiki/Aktivit%C3%A4t_(Chemie))
Zugriff am: 12.03.2013
- [3] Freund; Csikós; Keszthelyi; Mózes
Paraffin Products – Properties, Technologies, Applications
Akadémiai Kiadó, Budapest, 1982
- [4] <http://de.wikipedia.org/wiki/UNIFAC>
Zugriff am: 14.03.2013
- [5] <http://de.wikipedia.org/wiki/Gruppenbeitragsmethoden>
Zugriff am: 14.03.2013
- [6] Sequeira, Avilino
Lubricant base oil and wax processing
Marcel Dekker Inc., New York, 1994
- [7] Gmehling
Moderne thermodynamische Modelle und Dortmunder Datenbank;
Journal (Vakuum Forschung Praxis, 14, 5, 272 279), 2002
- [8] <http://www.aim.env.uea.ac.uk/aim/info/UNIFACgroups.html>
Zugriff am: 14.03.2013
- [9] http://www.bp.com/liveassets/bp_internet/lubricants/bp_germany/STAGING/local_assets/images/products/081216_Folder_Schmierstoffe_Grundlagen_aktuelle_Version.pdf
Zugriff am: 13.03.2013
- [10] Bockhardt; Güntzschel; Poetschukat
Grundlagen der Verfahrenstechnik für Ingenieure
3. Auflage, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie GmbH; Leipzig,
1992
- [11] <http://www.verfahreningenieur.de/Extraktion.html>
Zugriff am: 21.03.2013
- [12] Gmehling; Kolbe
Thermodynamik
2. Auflage, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1992
- [13] <https://de.wikipedia.org/wiki/FI%C3%BCssig-FI%C3%BCssig-Extraktion>
Zugriff am: 21.03.2013

- [14] Lüdecke; Lüdecke
Thermodynamik – Physikalisch-chemische Grundlagen der thermischen
Verfahrenstechnik
Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 2000
- [15] Yaws, Carl L.
Thermophysical Properties of Chemicals and Hydrocarbons
William Andrew Inc., Norwich, 2008
<http://books.google.de/books?id=1gpPcwMa4AUC&pg=PA81&lpg=PA81&dq=C15H32&source=bl&ots=c4Wn9tTi0o&sig=PqQr-gTrG6valTitGegXTVxHanY&hl=de&sa=X&ei=c-BBUau5BsHg4QSfwIHQCg&ved=0CDQQ6AEwCDgU#v=onepage&q=C15H32&f=false>
Zugriff am: 21.03.2013
- [16] <http://www.chemstations.de/deutsch/home/chemcad/>
Zugriff am: 22.03.2013
- [17] <http://de.wikipedia.org/wiki/Datenbank>
Zugriff am: 22.03.2013
- [18] <http://www.chemstations.eu/funktionen/stoffdatenbank/>
Zugriff am: 25.03.2013
- [19] http://de.wikipedia.org/wiki/Dortmunder_Datenbank
Zugriff am: 25.03.2013
- [20] Sheremata, Jeff M.
Molecular Modeling of heavy oil
Masterthesis; University of Alberta, 2001
- [21] API technical data book values
MS-Excel Datei
- [22] <http://de.wikipedia.org/wiki/Gammaverteilung>
Zugriff am: 03.05.2013
- [23] Klein; Gang Hou; Bertolacini; Broadbelt; Kumar
Molecular Modeling in Heavy Hydrocarbon Conversions
Taylor & Francis Group, 2006
- [24] interne Quelle EDL Anlagenbau Gesellschaft mbH
- [25] API technical data book
8th Edition; 2006; Volume I – General Properties & Characterization

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Rohölaufbereitung in einer Schmieröl-Raffinerie [nach /9 S.13/]	3
Abbildung 2: Schematische Darstellung einer Solventextraktion als Verfahrensfließbild (nach /[1] S.525 Abb. 6-3/)	5
Abbildung 3: Strukturbeispiele für Kohlenwasserstoffgruppen der Paraffine, Isoparaffine, Naphthene und Aromaten (nach /[6] S.18-19 Abb. 2.1 & 2.2/)	7
Abbildung 4: Mögliche Kombinationen für einen C ₂₅ -Kohlenwasserstoff (nach /[9] S.14 Abbildung 11/)	8
Abbildung 5: Datenbank-Verwaltung in CHEMCAD zum managen und erstellen von Datenbanken	12
Abbildung 6: Letzte veröffentlichte Parametermatrix der UNIFAC-Gruppen Stand 2010 (nach /[4/])	16
Abbildung 7: Möglichkeiten für die Regression von fehlenden BIP's in CHEMCAD	18
Abbildung 9: Erstellungsfenster für neue Komponenten in CHEMCAD	22
Abbildung 10: Komponentenauswahlfenster bei CHEMCAD	24
Abbildung 11: Parameterermittlung für die Anpassung der Dichten von Paraffinen	25
Abbildung 12: Vergleich der Soll-Ist Werte bei T = 15 °C für die aus der System- Datenbank bekannten Funktionen (türkis) und die neu ermittelten (blau und gelb)	27
Abbildung 13: Die Parameter A - C für die Viskosität von Paraffinen mit Trendlinie	28
Abbildung 14: Über Solver ermittelte Parameterwerte mit dazugehörigen Trendlinien	29
Abbildung 15: Parameterermittlung für die Anpassung der Dichten von Aromaten	30
Abbildung 16: Über Solver ermittelte Parameterwerte mit dazugehörigen Trendlinien	31
Abbildung 17: Dichtewerte bei T = 15 °C für die aus dem API technical data book entnommenen Aromaten mit Trendlinie	32
Abbildung 18: Viskositätsverläufe im Temperaturbereich 0 °C - 100 °C für Aromaten von C ₁₅ bis C ₄₀ bei einer ausreichend hohen Genauigkeit der Nachkommastellen in den Parameterfunktionen	34
Abbildung 19: Parameterermittlung für die Anpassung der Dichten von Naphthenen	35
Abbildung 20: Dichteverlauf im Bereich T = 0 - 100 °C für die gegebenen Stoffe C ₁₅ und C ₂₀ sowie die neu erstellten C ₂₅ bis C ₅₀ mit ermittelten Parametern	36
Abbildung 21: Erste Anpassung der Stoffe von C ₁₀ bis C ₂₀	38
Abbildung 22: Zweite Anpassung der Stoffe mit C ₂₁ bis C ₇₀	39
Abbildung 23: Gammaverteilung über M = 151 für verschiedene Werte von α und β sowie Veränderung bei prozentualer Verringerung und Rechnen mit wenigen Komponenten	43

Abbildung 24: Prozentuale Gammaverteilung für die drei einzelnen Stoffgruppen über dem jeweiligen mittleren UOP-Faktor für den C-Zahl Bereich von C ₁₅ bis C ₆₀ und Gesamtverteilung.....	44
Abbildung 25: Siedeverläufe des ersten Base Oils für die Messwerte (Soll) und die Simulation mit 27 Stützstellen (gelb) und 50 Stützstellen (rot).....	48
Abbildung 26: Siedeverläufe des zweiten Base Oils für die Messwerte (Soll) und die Simulation mit 25 Stützstellen (gelb) und 43 Stützstellen (rot).....	50
Abbildung 27: Siedeverläufe des dritten Base Oils für die Messwerte (Soll) und die Simulation mit 31 Stützstellen (gelb) und 57 Stützstellen (rot).....	52
Abbildung 29: BIP-Werteverlauf über der Kohlenstoffanzahl für NMP zu den Komponenten der Aromaten.....	64
Abbildung 30: BIP-Werteverlauf über der Kohlenstoffanzahl für NMP zu den Komponenten der Naphthene.....	65
Abbildung 31: BIP-Werteverlauf über der Kohlenstoffanzahl für NMP zu den Komponenten der Paraffine.....	66
Abbildung 32: Anteile an P, N, A im Extraktstrom in Abhängigkeit vom Lösungsmittleingang.....	67
Abbildung 33: Extraktionsgrad der Stoffgruppen im Extraktstrom bei steigendem NMP-Einsatz und 27500 kg/h Feedzulauf.....	67
Abbildung 34: Ausbeute der Stoffgruppen im Extraktstrom in Abhängigkeit vom eingesetzten NMP.....	68
Abbildung 35: Ausbeute der Stoffgruppen im Raffinatstrom in Abhängigkeit vom eingesetzten NMP.....	69
Abbildung 36: Differenz zwischen den Extraktionsgraden von Aromaten und Paraffinen.....	70
Abbildung 37: Selektivität des Lösungsmittels NMP gegenüber den drei Stoffgruppen.....	71
Abbildung 38: Dreiecksdiagrammausschnitt zur Bestimmung der erforderlichen Stufenzahl.....	73
Abbildung 39: Ermittelte Gammaverteilung für die drei Stoffgruppen und die Gesamtverteilung.....	75
Abbildung 40: F(Ts)-Funktionen für die drei Stoffgruppen und als Gesamtfunktion..	76
Abbildung 41: Siedeschnitte für die drei Stoffgruppen und gesamter Siedeverlauf...	76
Abbildung 42: Vergleich des Sollsiedeverlaufs mit dem durch die Gammaverteilung nachgebildeten Siedeverlaufs.....	77
Abbildung 43: Verlauf des UOP-Faktors der drei Stoffgruppen in Abhängigkeit der Siedetemperatur.....	78
Abbildung 44: Verlauf des UOP-Faktors der drei Stoffgruppen in Abhängigkeit der Kohlenstoffanzahl.....	79

Abbildungen im Anhang

Abbildung -1-: AC22_R2_2AC_10ACH_1CH3_9CH2..... -9-
Abbildung -2-: AC22_R2_3AC_7ACH_1CH3_11CH2,
AC22_R2_12AC_8CH3_2CH2, AC22_R2_1AC_5ACH_1CH3_13CH2_2CH,
AC22_R2_1AC_5ACH_15CH2_1CH.....-10-

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Zusammensetzung einer C ₂₅ -C ₃₅ Schmierölfraction (nach /[3] S. 16 Tab. I-6/)	8
Tabelle 2: Zusammenfassung der ermittelten Funktionen für die Dichte bei 15 °C und die Parameter A-D in Abhängigkeit der C-Zahl C _x	26
Tabelle 3: Zusammenfassung der ermittelten Funktionen für die Viskosität bei 40 °C und 100 °C sowie der Parameter A-C	29
Tabelle 4: Zusammenfassung der ermittelten Funktionen für die Dichte bei 15 °C sowie der Parameter A-D für den Bereich C ₁₅ bis C ₇₀	31
Tabelle 5: Zusammenfassung der ermittelten Funktionen für die Viskosität bei 40 °C und 100 °C sowie der Parameter A-D	33
Tabelle 6: Zusammenfassung der ermittelten Funktionen für die Dichte bei 15 °C sowie der Parameter A-D	35
Tabelle 7: Zusammenfassung der ermittelten Funktionen für die Viskosität bei 40 °C und 100 °C sowie der Parameter A-D für die Bereiche C10 bis C20 und C21 bis C70	38
Tabelle 8: Zusammenfassung aller ermittelten Funktionen zu Stoffeigenschaften sowie Parametern	41
Tabelle 9: Werte der Siedekurven für die Messwerte, Komponenten bei vergleichbaren Siedetemperaturen und der kompletten Verteilung, sowie jeweiliger Stützstellenanzahl	46
Tabelle 10: Gammaverteilungswerte aus der Literatur [23]	46
Tabelle 11: Parameter der Gammaverteilung für die Stoffgruppen des ersten Basisöls	48
Tabelle 12: Werte der Siedekurven für die Messwerte, Komponenten bei vergleichbaren Siedetemperaturen und der kompletten Verteilung, sowie jeweiliger Stützstellenanzahl	49
Tabelle 13: Parameter der Gammaverteilung für die Stoffgruppen des zweiten Basisöls	50
Tabelle 14: Werte der Siedekurven für die Messwerte, Komponenten bei vergleichbaren Siedetemperaturen und der kompletten Verteilung, sowie jeweiliger Stützstellenanzahl	51
Tabelle 15: Parameter der Gammaverteilung für die Stoffgruppen des dritten Basisöls	52
Tabelle 16: Werte für Dichte bei 15 °C, Viskosität bei 40 °C und 100 °C, Flash Point, Brechungsindex bei 70 °C und der Abweichung von Simulation zu Sollwert	53
Tabelle 17: Werte für Dichte bei 15 °C, Viskosität bei 40 °C und 100 °C, Flash Point, Brechungsindex bei 70 °C und der Abweichung von Simulation zu Sollwert	54

Tabelle 18: Werte für Dichte bei 15 °C, Viskosität bei 40 °C und 100 °C, Flash Point, Brechungsindex bei 70 °C und der Abweichung von Simulation zu Sollwert	54
Tabelle 19: Werte der Anpassungen der Base-Oil-Pseudokomponenten	55
Tabelle 20: Ermittelte BIP's der verwendeten Komponenten	60
Tabelle 21: Anteile der Stoffgruppen im Extraktstrom	61
Tabelle 22: Ergebnisse von Extraktionsgrad und Ausbeute der Stoffgruppen im Extraktstrom	61
Tabelle 23: Verwendete Daten zur Konstruktion des Dreiecksdiagramms.....	71

Anlagenverzeichnis

Anlage 1: Persönliche Anmerkung des Autors zur Komponentenbeschriftung	- 9 -
Anlage 2: Komponentenliste	- 12 -
Anlage 3: Experimentelle Daten ^[24]	- 15 -
Anlage 4: Ergebnisse der Simulation im Vergleich zu den gegebenen Daten mit einer Übersicht an eingesetzten Komponenten und den ermittelten BIP's	- 16 -
Anlage 5: Ergebnisse der Simulation bei Veränderung des NMP-Zulaufs	- 21 -
Anlage 6: Extraktionsgrad, Anteil und Ausbeute von P, N, A bei Veränderung des NMP-Zulaufs in der Simulation	- 22 -
Anlage 7: Dreiecksdiagramm	- 23 -

Anlage 1: Persönliche Anmerkung des Autors zur Komponentenbeschriftung

Wie schon erwähnt, sollte die Beschriftung der einzelnen Komponenten eine verständliche, einfache und kurze Darstellung besitzen, anhand derer die Komponente schnell zu erkennen ist. Zudem sollte die Methode eine möglichst große Genauigkeit als auch Vereinfachung beinhalten. Daraus ergeben sich mehrere Punkte, die zu berücksichtigen waren und zu Ungenauigkeiten in der Beschriftung führten. Eine Verbesserung in Hinsicht auf Ringstrukturen wäre sinnvoll, durch die Komplexität jedoch schwer realisierbar. Deshalb werden in den nachfolgenden Punkten einige Beispiele genutzt, welche sich alle auf die Grundlage eines Aromaten (AC22) beziehen.

- (1) Die ersten beiden Teile der Bezeichnung (z.B. AC22) geben die Grundinformationen wieder, die zur Einordnung der Komponente in die 4 Hauptgruppen (Paraffine, Aromaten, Naphthene, Isoparaffine) nötig sind, sowie die Kohlenstoffanzahl zur Groborientierung. Alleine aus diesen Informationen lässt sich jedoch noch nichts über die letztliche Struktur aussagen.
- (2) Auf Grund der großen Anzahl an möglichen Strukturen war das Ziel, so viele verschiedene Strukturen mit 1 Beschriftung zu erfassen, dabei aber die wichtigen Strukturmerkmale so genau wie möglich zu beschreiben. Diese Überlegung hängt stark mit dem Modell UNIFAC zusammen, welches verwendet werden sollte. Da das Modell ebenfalls nur Strukturgruppen für die Simulation nutzt, existiert aus diesem Grund schon eine starke Abstraktion. Die folgende Abbildung -1- verdeutlicht diese Vereinfachung.

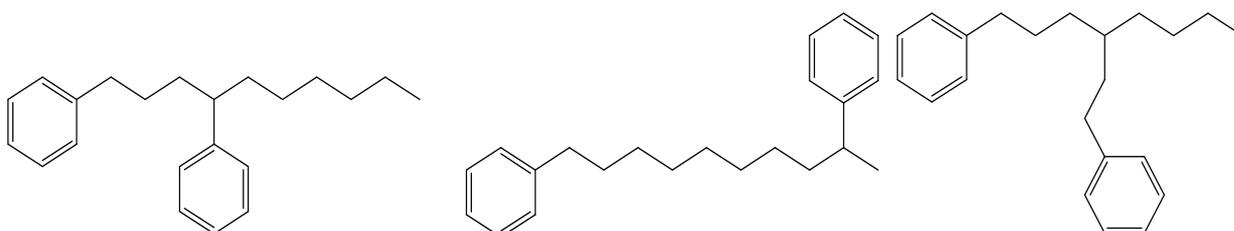


Abbildung -1-: AC22_R2_2AC_10ACH_1CH3_9CH2

Es handelt sich dabei immer um dieselbe Summenformel und auch von den Strukturgruppen her gibt es keinen Unterschied. Dennoch handelt es sich um unterschiedliche Moleküle. Der Unterschied wird in der Bezeichnung (AC22_R2_2AC_10ACH_1CH3_9CH2) nicht verdeutlicht und auch in der Simulation würden diese Moleküle gleiches Verhalten aufweisen. Der 3. Teil der Bezeichnung ist logisch, sieht man die Struktur dazu, jedoch umfasst die Bezeichnung AC22_R2 noch andere Moleküle, die andere Strukturgruppen

besitzen und somit anderes Verhalten aufweisen. Abbildung -2- verdeutlicht dieses sehr große Problem.

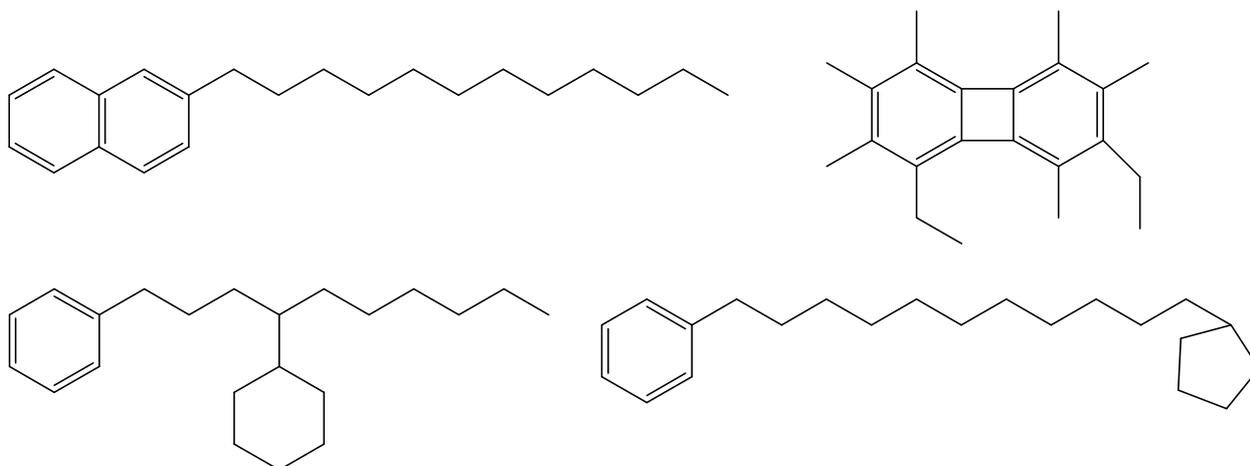


Abbildung -2-: AC22_R2_3AC_7ACH_1CH3_11CH2, AC22_R2_12AC_8CH3_2CH2, AC22_R2_1AC_5ACH_1CH3_13CH2_2CH, AC22_R2_1AC_5ACH_15CH2_1CH

Nur durch die Aufzählung der Ringe mit Rx ist weder etwas über die Ringgröße (5-, 6- oder 7-Ring) noch etwas über deren Lage (zusammen oder getrennt) im Molekül bekannt, und auch nicht deren Art (aromatisch oder naphthenisch). Während der erste Punkt noch erklärbar wäre, indem die Beschriftung von Rx zu xRy geändert würde erhielten die beiden anderen Punkte dadurch keine Aufklärung. Dabei würde x weiterhin für die Anzahl an Ringen stehen und y für die Ringgröße. Jedoch bei mehreren verschiedenen Ringen müsste eine Aufteilung dafür stattfinden in der Art x1Ry1,x2Ry2,x3Ry3 und die Länge der Beschriftung stiege mit der Anzahl an Ringen (bspw. 1R5,2R6,1R7). Zudem würde die Übersichtlichkeit eingeschränkt. Deshalb ist nach Meinung des Autors auch keine geeignete Beschriftung in diesem Teil möglich.

Des Weiteren ist eine Frage ab wann ein Ring als solcher mit erfasst wird - wie die zweite Struktur der Abbildung zeigt. Ist der 4-Ring in der Mitte als solcher zu benennen oder reicht eine Kennzeichnung der beiden 6-Ringe?

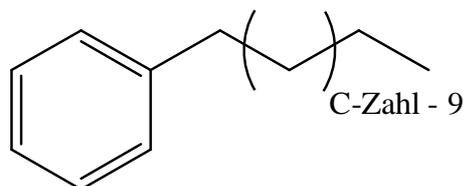
- (3) Die Probleme, welche im vorherigen Punkt verdeutlicht wurden, können teilweise nur durch die Angabe der Strukturgruppen behoben werden. Durch Angabe der Anzahl und Art der Gruppen können die Moleküle unterschieden werden und auch ein Großteil der Struktur ist rekonstruierbar. Nachteil dabei ist jedoch die Länge dieses Teils. Während die ersten 3 Teile ~7 Zeichen umfassen und viele wichtige Informationen liefern, kann der 4. Teil etwa 3mal so viele Zeichen umfassen. Dadurch ist jedoch die strukturelle Aufklärung

soweit gegeben, wie UNIFAC Unterschiede bei der Simulation macht. D.h. Unterscheidung von Abbildung -2- → JA, von Abbildung -1- → NEIN.

Letztlich ist die gewählte Beschriftung ein guter Kompromiss, da am Anfang in Kürze die wichtigsten Grundinformationen geliefert werden und es bei Berücksichtigung des längeren Teils möglich ist, auch die Struktur zu ermitteln. Außerdem wurde damit eine Zusammenfassung ähnlicher Moleküle erreicht, was zur Vereinfachung späterer Simulationen führt.

Anlage 2: Komponentenliste

Aromaten: Allgemeine Formel:

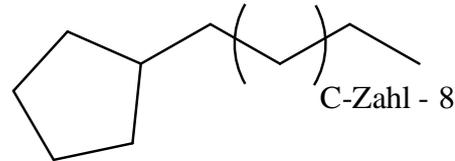


C-Zahl	Bezeichnung	T _{b,korr} [°C]	ρ _{Korr} [kg/m ³]	V _{40,korr} [mPa·s]	UOP
70	AC70_R1_1AC_5ACH_1CH3_63CH2*	668,30	1182,48	91,99	10,073
65	AC65_R1_1AC_5ACH_1CH3_58CH2*	649,71	1121,36	78,09	10,552
60	AC60_R1_1AC_5ACH_1CH3_53CH2*	629,63	1066,60	65,34	11,013
55	AC55_R1_1AC_5ACH_1CH3_48CH2*	607,80	1018,18	53,73	11,443
50	AC50_R1_1AC_5ACH_1CH3_43CH2*	583,89	976,12	43,27	11,827
45	AC45_R1_1AC_5ACH_1CH3_38CH2*	557,46	940,41	33,96	12,148
42	AC42_R1_1AC_5ACH_1CH3_35CH2*	540,15	922,03	28,92	12,304
40	AC40_R1_1AC_5ACH_1CH3_33CH2*	527,91	911,04	25,79	12,389
38	AC38_R1_1AC_5ACH_1CH3_31CH2*	515,04	901,07	22,84	12,459
37	AC37_R1_1AC_5ACH_1CH3_30CH2*	508,35	896,47	21,43	12,487
36	AC36_R1_1AC_5ACH_1CH3_29CH2*	501,48	892,12	20,07	12,511
35	AC35_R1_1AC_5ACH_1CH3_28CH2*	494,41	888,03	18,76	12,531
34	AC34_R1_1AC_5ACH_1CH3_27CH2*	487,14	884,19	17,49	12,545
32	AC32_R1_1AC_5ACH_1CH3_25CH2*	471,93	877,27	15,09	12,559
31	AC31_R1_1AC_5ACH_1CH3_24CH2*	463,97	874,19	13,96	12,559
30	AC30_R1_1AC_5ACH_1CH3_23CH2*	455,74	871,36	12,88	12,552
25	AC25_R1_1AC_5ACH_1CH3_18CH2*	410,01	861,05	8,14	12,431
24	AC24_R1_1AC_5ACH_1CH3_17CH2	400,00	859,57	7,14	12,391
23	AC23_R1_1AC_5ACH_1CH3_16CH2	389,00	857,86	6,68	12,348
22	AC22_R1_1AC_5ACH_1CH3_15CH2	378,00	857,44	5,91	12,285
21	AC21_R1_1AC_5ACH_1CH3_14CH2	366,00	857,43	5,24	12,210
20	AC20_R1_1AC_5ACH_1CH3_13CH2	354,00	857,83	4,57	12,127
19	AC19_R1_1AC_5ACH_1CH3_12CH2	341,28	857,89	3,89	12,043
18	AC18_R1_1AC_5ACH_1CH3_11CH2	327,61	857,28	3,36	11,962
17	AC17_R1_1AC_5ACH_1CH3_10CH2	313,25	858,18	2,94	11,854
16	AC16_R1_1AC_5ACH_1CH3_9CH2	297,89	858,50	2,42	11,745
15	AC15_R1_1AC_5ACH_1CH3_8CH2	282,05	859,16	2,09	11,626

PAC's:

C-Zahl	Bezeichnung	T _{b,korr} [°C]	ρ _{Korr} [kg/m ³]	V _{40,korr} [mPa·s]	UOP
10	AC10_R2_2AC_8ACH	217,99	1027,54	1,52	9,332
12	AC12_R2_2AC_10ACH	255	1028,70	2,23	9,550
14	AC14_R3_4AC_10ACH	340,3	1118,73	5,38	9,231
15	AC15_R3_5AC_10ACH*	322,05	1073,67	0,68	9,522
15	AC15_R3_2AC_7ACH_0ACCH3_3ACC H2_0ACCH_1CH3_2CH2*	309,05	1031,47	0,67	9,839
16	AC16_R4_6AC_10ACH	382,8	1165,27	15,98	9,062
18	AC18_R3_4AC_14ACH	335,85	1076,84	33,35	9,567
18	AC18_R4_6AC_12ACH	441	1277,69	19,70	8,502

Naphthene: Allgemeine Formel:



C-Zahl	Bezeichnung	T _{b,korr} [°C]	ρ _{Korr} [kg/m ³]	V _{40,korr} [mPa·s]	UOP
70	NC70_R1_1CH3_68CH2_1CH*	669,17	872,02	163,66	13,664
65	NC65_R1_1CH3_63CH2_1CH*	650,47	869,17	133,83	13,617
60	NC60_R1_1CH3_58CH2_1CH*	630,28	866,10	107,69	13,565
55	NC55_R1_1CH3_53CH2_1CH*	608,32	862,75	85,03	13,507
50	NC50_R1_1CH3_48CH2_1CH*	584,27	859,09	65,64	13,440
45	NC45_R1_1CH3_43CH2_1CH*	557,69	855,04	49,31	13,362
42	NC42_R1_1CH3_40CH2_1CH*	540,28	852,38	40,89	13,310
40	NC40_R1_1CH3_38CH2_1CH*	527,96	850,51	35,81	13,271
38	NC38_R1_1CH3_36CH2_1CH*	515,02	848,54	31,16	13,230
37	NC37_R1_1CH3_35CH2_1CH*	508,29	847,51	28,98	13,208
36	NC36_R1_1CH3_34CH2_1CH*	501,38	846,46	26,90	13,186
35	NC35_R1_1CH3_33CH2_1CH*	494,27	845,38	24,92	13,162
34	NC34_R1_1CH3_32CH2_1CH*	486,96	844,26	23,04	13,138
32	NC32_R1_1CH3_30CH2_1CH*	471,66	841,93	19,54	13,085
31	NC31_R1_1CH3_29CH2_1CH*	463,65	840,71	17,93	13,057
30	NC30_R1_1CH3_28CH2_1CH*	455,37	839,45	16,40	13,027
29	NC29_R1_1CH3_27CH2_1CH*	446,82	838,15	14,96	12,996
26	NC26_R1_1CH3_24CH2_1CH*	419,27	833,95	11,12	12,893
25	NC25_R1_1CH3_23CH2_1CH*	409,37	832,44	10,00	12,854
24	NC24_R1_1CH3_22CH2_1CH*	399,07	830,87	8,95	12,814
23	NC23_R1_1CH3_21CH2_1CH*	388,33	829,23	7,97	12,770
22	NC22_R1_1CH3_20CH2_1CH*	377,11	827,53	7,06	12,724
21	NC21_R1_1CH3_19CH2_1CH	366,00	825,84	6,23	12,677
20	NC20_R1_1CH3_18CH2_1CH	353,00	824,40	5,41	12,612
19	NC19_R1_1CH3_17CH2_1CH	340,00	822,73	4,70	12,550
18	NC18_R1_1CH3_16CH2_1CH	325,90	820,93	4,06	12,480
17	NC17_R1_1CH3_15CH2_1CH	311,20	818,89	3,48	12,408
16	NC16_R1_1CH3_14CH2_1CH	295,80	816,73	2,96	12,330
15	NC15_R1_1CH3_13CH2_1CH	279,38	813,50	2,48	12,259

Isoparaffine:

C-Zahl	Bezeichnung	T _{b,korr} [°C]	ρ _{Korr} [kg/m ³]	V _{40,korr} [mPa·s]	UOP
38	IC38_26CH3_12C*	499,04	751,33	0,75	14,84
30	IC30_8CH3_16CH2_6CH	446,85	796,74	14,75	13,67
16	IC16_9CH3_3CH2_1CH_3C	246,35	772,25	2,46	12,65

Paraffine: Allgemeine Formel:



C-Zahl	Bezeichnung	T _{b,korr} [°C]	ρ _{Korr} [kg/m ³]	V _{40,korr} [mPa·s]	UOP
70	PC70_68CH2*	668,89	858,74	87,77	13,874
65	PC65_63CH2*	649,69	854,63	73,07	13,845
60	PC60_58CH2*	628,94	850,20	59,95	13,812
55	PC55_53CH2*	606,39	845,38	48,34	13,774
50	PC50_48CH2*	581,69	840,10	38,19	13,730
45	PC45_43CH2*	554,38	834,26	29,43	13,677
40	PC40_38CH2*	523,86	827,74	21,99	13,613

39	PC39_37CH2*	517,30	826,34	20,66	13,599
38	PC38_36CH2*	510,56	824,90	19,37	13,584
37	PC37_35CH2*	503,65	823,42	18,14	13,568
36	PC36_34CH2	497,00	821,90	17,56	13,554
35	PC35_33CH2*	489,25	820,34	15,81	13,534
34	PC34_32CH2*	481,74	818,74	14,71	13,516
33	PC33_31CH2*	474,00	817,08	13,67	13,497
32	PC32_30CH2	465,70	815,38	11,71	13,475
31	PC31_29CH2*	457,80	813,62	11,71	13,456
30	PC30_28CH2	449,70	811,80	11,00	13,436
29	PC29_27CH2	440,80	808,82	9,46	13,430
28	PC28_26CH2	431,60	807,24	9,11	13,398
27	PC27_25CH2	422,10	807,41	8,23	13,335
26	PC26_24CH2	412,20	806,23	7,62	13,291
25	PC25_23CH2	401,90	802,59	6,56	13,284
24	PC24_22CH2	391,30	801,08	6,25	13,239
23	PC23_21CH2	380,20	798,98	5,36	13,199
22	PC22_20CH2	368,60	795,94	5,00	13,171
21	PC21_19CH2	356,50	793,81	4,19	13,122
20	PC20_18CH2	343,78	789,54	3,99	13,104
19	PC19_17CH2	329,90	786,46	3,47	13,056
18	PC18_16CH2	316,71	780,59	3,04	13,058
17	PC17_15CH2	302,15	779,25	2,63	12,971
16	PC16_14CH2	286,85	776,84	2,26	12,895
15	PC15_13CH2	270,75	771,79	1,93	12,854

Erklärungen:

* Neu erstellte Komponente

	Daten aus Chemcad
	Daten aus API technical data book
	Daten aus Chemcad ohne hinterlegte Funktion (Abschätzung mit UNIFAC)
	Daten berechnet nach der Funktion: $UOP = ((1,8 \cdot T)^{1/3}) / SG$

Aromaten	Temperaturextrapolation mit: $y = 250,86 \ln(x) - 397,48$
Naphthene	Temperaturextrapolation mit: $y = 252,33 \ln(x) - 402,85$
Paraffine	Temperaturextrapolation mit: $y = 259,17 \ln(x) - 432,19$

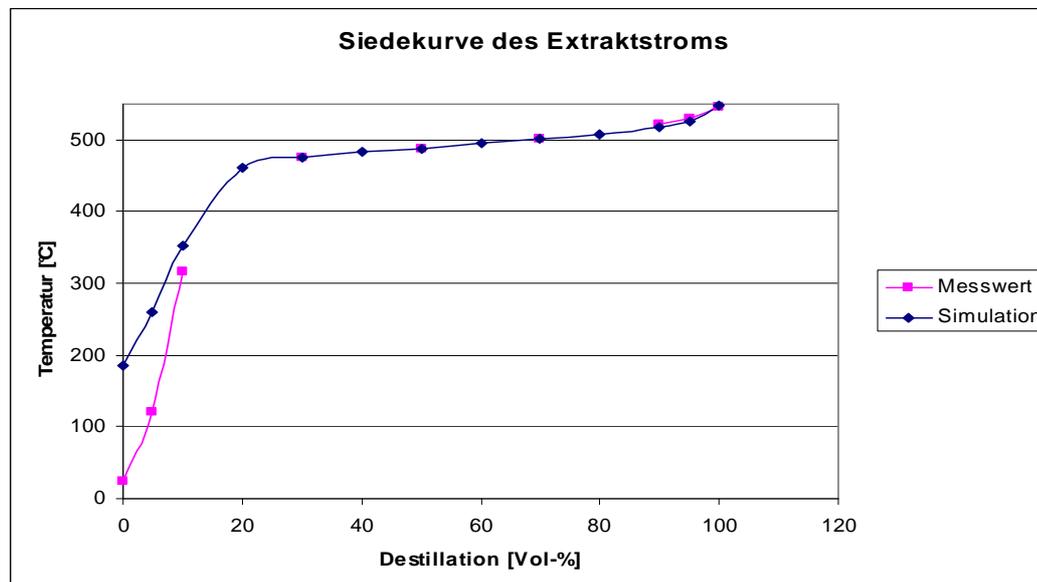
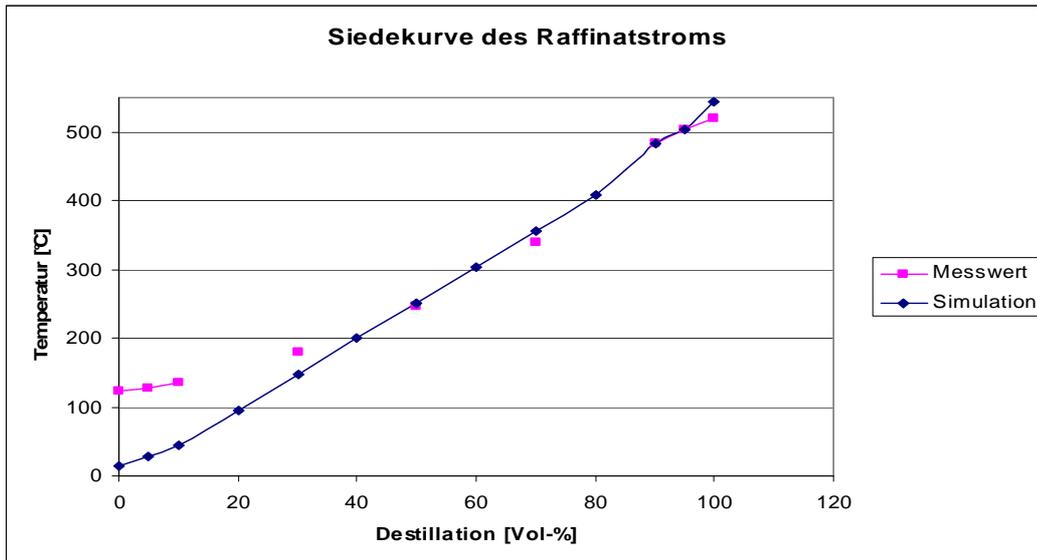
Aromaten	Dichteextrapolation mit: $y = 0,1277x^2 - 4,945x + 904,91$
Naphthene	Dichteextrapolation mit: $y = 38,445 \ln(x) + 708,69$
Paraffine	Dichteextrapolation mit: $y = 55,393 \ln(x) + 623,4$

Aromaten	Viskositätsextrapolation mit: $y = 0,0229x^2 - 0,3123x + 1,6372$
Naphthene	Viskositätsextrapolation mit: $y = 0,0016x^{2,7152}$
Paraffine	Viskositätsextrapolation mit: $y = 0,0024x^{2,4731}$

Anlage 3: Experimentelle Daten^[24]

Stream Name Stream Description		Einsatzge- misch	NMP Einsatz	Raffinat	Extrakt
Phase		Liquid	Liquid	Liquid	Liquid
Temperature	°C	80,00	78,06	77,00	72,00
Pressure	bar	1,01	5,00	1,05	4,13
Total Mass Rate	kg/h	27500	63540	18700	72343
Total Molecular Weight		502,01	99,09	327,00	113,39
Flowrate	kmol/h	54,78	641,25	57,19	638,01
Total Enthalpy	MW	0,926	2,266	0,710	2,534
Liquid Molecular Weight		502	99	327	113
Liquid Mass Rate	kg/h	27500	63540	18700	72343
Liquid Std. Sp. Gr.		0,9037	1,0347	0,8833	1,0169
Liquid Act. Density	kg/m ³	867,63	985,27	846,04	973,40
Liquid Std Rate (vol)	m ³ /h	30,46	61,47	21,19	71,21
Liquid Act. Rate (vol)	m ³ /h	31,70	64,49	22,10	74,32
Liquid CP	kJ/kg·K	2,1007	1,7776	2,1312	1,7921
Liquid Viscosity	CP	17,12	0,87	5,38	1,36
Liquid Therm. Cond.	W/m·K	0,0920	0,1337	0,0918	0,1279
Liquid Surface Tension	DYNE/cm	30,86	32,80	27,49	32,32
Total Weight Comp. Rates					
H ₂ O		0,0	7,0	0,3	9,6
NMP		0,0	63529	2794	60736
Einsatz		27500	0	0	0
Raff 1		0	3	15906	3
Raff 2		0	0	0	6292
Extrakt		0	1	0	5303
ASTM D1160 at 760 mm Hg (LV) in °C					
IBP		445,3	122,8	24,1	123,3
5%		457,6	126,9	120,8	128,4
10%		465,2	132,0	315,9	134,8
30%		480,3	168,1	476,3	179,7
50%		490,4	204,3	488,0	245,7
70%		503,2	204,6	502,5	340,5
90%		522,9	204,9	521,9	483,9
95%		531,5	205,0	530,4	503,0
EBP		545,8	205,0	545,4	518,9

Average mol wt	299.9110	Average mol wt	331.9834	327
Actual dens kg/m3	818.5218	Actual dens kg/m3	929.9121	846.04
Actual vol m3/h	21.2751	Actual vol m3/h	21.2573	22.10
Std liq m3/h	20.5894	Std liq m3/h	20.9635	21.19
Std vap 0 C m3/h	1301.4336	Std vap 0 C m3/h	1334.5835	-
Cp kJ/kg-K	2.1978	Cp kJ/kg-K	4.0056	2.1312
Z factor	0.0201	Z factor	28.2820	-
Visc cP	5.390	Visc cP	69.17	5.38
Th cond W/m-K	0.0976	Th cond W/m-K	0.0976	0.0918
Surf. tens. dyne/cm	23.4686	Surf. tens. dyne/cm	23.5183	27.49
- - Vapor only - -				
Molar flow kmol/h	0.8603			
Mass flow kg/h	1363.2872			
Average mol wt	1584.7228			
Actual dens kg/m3	0.2058			
Actual vol m3/h	6624.1836			
Std liq m3/h	0.2169			
Std vap 0 C m3/h	19.2818			
Cp kJ/kg-K	17.4230			
Z factor	277.7556			
Visc cP	0.001087			
Th cond W/m-K	0.0010			



Anlagen

Komponenten	Eingang		Raffinat Aus		Extrakt Aus		BIPs
	SOLL	IST	SOLL	IST	SOLL	IST	
	Massenstrom		Massenstrom		Massenstrom		
AC20_R1_1AC_5ACH_1CH3_13CH2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
AC21_R1_1AC_5ACH_1CH3_14CH2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
AC22_R1_1AC_5ACH_1CH3_15CH2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
AC23_R1_1AC_5ACH_1CH3_16CH2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
AC24_R1_1AC_5ACH_1CH3_17CH2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
AC25_R1_1AC_5ACH_1CH3_18CH2*	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
AC30_R1_1AC_5ACH_1CH3_23CH2*	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
AC31_R1_1AC_5ACH_1CH3_24CH2*	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
AC32_R1_1AC_5ACH_1CH3_25CH2*	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
AC34_R1_1AC_5ACH_1CH3_27CH2*	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
AC35_R1_1AC_5ACH_1CH3_28CH2*	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
AC36_R1_1AC_5ACH_1CH3_29CH2*	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
AC37_R1_1AC_5ACH_1CH3_30CH2*	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
AC38_R1_1AC_5ACH_1CH3_31CH2*	2,48	2,48	0,00	0,00	2,48	2,48	0.08;0.15
AC40_R1_1AC_5ACH_1CH3_33CH2*	724,46	724,46	102,15	110,72	622,31	613,74	0.02;-0.284
AC42_R1_1AC_5ACH_1CH3_35CH2*	448,99	448,99	168,94	186,54	280,05	262,45	0.005;-0.324
AC45_R1_1AC_5ACH_1CH3_38CH2*	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
AC50_R1_1AC_5ACH_1CH3_43CH2*	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
AC55_R1_1AC_5ACH_1CH3_48CH2*	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
AC60_R1_1AC_5ACH_1CH3_53CH2*	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
AC65_R1_1AC_5ACH_1CH3_58CH2*	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
AC70_R1_1AC_5ACH_1CH3_63CH2*	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
NC20_R1_1CH3_18CH2_1CH	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
NC21_R1_1CH3_19CH2_1CH	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
NC22_R1_1CH3_20CH2_1CH*	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
NC23_R1_1CH3_21CH2_1CH*	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
NC24_R1_1CH3_22CH2_1CH*	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
NC25_R1_1CH3_23CH2_1CH*	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
NC26_R1_1CH3_24CH2_1CH*	98,52	98,52	85,00	87,61	13,52	10,91	-0.334;-0.27
NC29_R1_1CH3_27CH2_1CH*	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
NC30_R1_1CH3_28CH2_1CH*	1252,98	1252,98	592,25	608,02	660,72	644,95	0.04;-0.4
NC31_R1_1CH3_29CH2_1CH*	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
NC32_R1_1CH3_30CH2_1CH*	1609,22	1609,22	774,91	838,60	834,31	770,61	0.13;-0.5
NC34_R1_1CH3_32CH2_1CH*	1352,58	1352,58	740,06	792,92	612,52	559,66	0.19;-0.58
NC35_R1_1CH3_33CH2_1CH*	1094,18	1094,18	657,06	680,30	437,12	413,89	0.21;-0.61
NC36_R1_1CH3_34CH2_1CH*	825,11	825,11	552,16	666,04	272,95	159,07	0.2;-0.65
NC37_R1_1CH3_35CH2_1CH*	683,19	683,19	489,10	639,69	194,09	43,49	0.1523;-0.67

Anlagen

Komponenten	Eingang		Raffinat Aus		Extrakt Aus		BIPs
	SOLL	IST	SOLL	IST	SOLL	IST	
	Massenstrom		Massenstrom		Massenstrom		
NC38_R1_1CH3_36CH2_1CH*	391,67	391,67	337,68	382,47	53,99	9,20	0.121;-0.7
NC40_R1_1CH3_38CH2_1CH*	154,39	154,39	154,39	154,39	0,00	0,00	-0.91;-0.8056
NC42_R1_1CH3_40CH2_1CH*	49,95	49,95	49,95	49,95	0,00	0,00	-0.7;-0.9
NC45_R1_1CH3_43CH2_1CH*	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
NC50_R1_1CH3_48CH2_1CH*	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
NC55_R1_1CH3_53CH2_1CH*	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
NC60_R1_1CH3_58CH2_1CH*	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
NC65_R1_1CH3_63CH2_1CH*	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
NC70_R1_1CH3_68CH2_1CH*	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
NMP	63533,00	63533,00	2794,00	2814,55	60739,00	60718,46	
PC20_18CH2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
PC21_19CH2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
PC22_20CH2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
PC23_21CH2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
PC24_22CH2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
PC25_23CH2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
PC26_24CH2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
PC27_25CH2	94,66	94,66	21,97	24,45	72,70	70,21	-0.045;-0.3
PC28_26CH2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
PC29_27CH2	525,29	525,29	195,08	167,62	330,21	357,68	-0.0431;-0.32
PC30_28CH2	971,17	971,17	414,31	371,45	556,86	599,72	-0.049;-0.33
PC31_29CH2*	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
PC32_30CH2	1643,28	1643,28	846,00	734,79	797,28	908,49	-0.0511;-0.34
PC33_31CH2*	1868,88	1868,88	1028,45	946,47	840,42	922,41	-0.054;-0.35
PC34_32CH2*	1999,86	1999,86	1162,61	1104,93	837,25	894,93	-0.054;-0.36
PC35_33CH2*	2002,95	2002,95	1219,18	1270,52	783,77	732,43	-0.069;-0.36
PC36_34CH2	1928,92	1928,92	1220,89	1266,22	708,03	662,70	-0.064;-0.37
PC37_35CH2*	1711,26	1711,26	1120,14	1013,34	591,11	697,91	-0.04;-0.38
PC38_36CH2*	1480,77	1480,77	998,01	943,84	482,76	536,93	-0.04;-0.39
PC39_37CH2*	1235,17	1235,17	854,11	840,38	381,07	394,79	-0.04;-0.4
PC40_38CH2*	997,45	997,45	705,54	718,68	291,90	278,76	-0.04;-0.41
PC45_43CH2*	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
PC50_48CH2*	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
PC55_53CH2*	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
PC60_58CH2*	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
PC65_63CH2*	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	

Anlagen

Komponenten	Eingang		Raffinat Aus		Extrakt Aus		BIPs
	SOLL	IST	SOLL	IST	SOLL	IST	
	Massenstrom		Massenstrom		Massenstrom		
PC70_68CH2*	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
Wasser	7,00	7,00	0,30	0,27	6,70	6,73	-0.94;-0.99
PsK_NMPEin	2352,61	2352,61	1362,81	1362,63	989,80	0,00	-1.07355;-1.7
PsK_NMPR1	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
PsK_NMPR2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
PsK_NMPEx	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
Gesamtmassenstrom:	91040,00	91040,01	18647,08	18777,42	72392,92	71272,60	
Massenstrom P gesamt	16459,66	16459,66	9786,30	9402,70	6673,36	7056,96	
Massenstrom N gesamt	7511,79	7511,79	4432,58	4900,01	3079,22	2611,78	
Massenstrom A gesamt	1175,93	1175,93	271,09	297,26	904,84	878,67	

Anlagen

Anlage 5: Ergebnisse der Simulation bei Veränderung des NMP-Zulaufs

Zulauf NMP Verhältnis Komponenten	27500 1:1		33000 1:1,2		41250 1:1,5		52250 1:1,9		71500 1:2,6	
	Raffinat Aus	Extrakt Aus	Raffinat Aus	Extrakt Aus	Raffinat Aus	Extrakt Aus	Raffinat Aus	Extrakt Aus	Raffinat Aus	Extrakt Aus
AC38_R1_1AC_5ACH_1C	0,00	2,48	0,00	2,48	0,00	2,48	0,00	2,48	0,00	2,48
AC40_R1_1AC_5ACH_1C	542,27	182,19	498,23	226,23	438,54	285,92	296,96	427,50	0,05	724,41
AC42_R1_1AC_5ACH_1C	403,31	45,69	391,21	57,79	373,68	75,31	316,24	132,75	0,20	448,79
NC26_R1_1CH3_24CH2_	96,64	1,87	96,14	2,38	95,41	3,11	93,34	5,18	8,53	89,98
NC30_R1_1CH3_28CH2_	1135,72	117,26	1104,12	148,86	1058,13	194,85	921,93	331,05	2,10	1250,88
NC32_R1_1CH3_30CH2_	1486,65	122,57	1453,57	155,65	1405,41	203,81	1243,97	365,25	2,26	1606,96
NC34_R1_1CH3_32CH2_	1276,14	76,44	1255,56	97,03	1225,68	126,90	1111,48	241,11	1,97	1350,61
NC35_R1_1CH3_33CH2_	1041,47	52,71	1027,31	66,87	1006,82	87,36	923,63	170,55	1,70	1092,48
NC36_R1_1CH3_34CH2_	807,25	17,86	802,52	22,60	795,74	29,38	765,14	59,98	4,89	820,22
NC37_R1_1CH3_35CH2_	678,55	4,64	677,34	5,85	675,62	7,57	667,35	15,83	22,29	660,90
NC38_R1_1CH3_36CH2_	390,75	0,92	390,51	1,16	390,18	1,49	388,47	3,20	36,10	355,57
NC40_R1_1CH3_38CH2_	154,39	0,00	154,39	0,00	154,39	0,00	154,39	0,00	154,39	0,00
NC42_R1_1CH3_40CH2_	49,95	0,00	49,95	0,00	49,95	0,00	49,95	0,00	49,95	0,00
NMP	6661,01	20839,00	6409,57	26590,43	6056,41	35193,59	4975,42	47274,59	1,76	71498,24
PC27_25CH2	74,72	19,94	69,68	24,98	62,68	31,99	47,78	46,89	0,07	94,59
PC29_27CH2	435,38	89,92	411,98	113,31	378,78	146,52	302,20	223,10	0,51	524,78
PC30_28CH2	834,21	136,96	797,95	173,22	745,81	225,36	618,31	352,86	1,33	969,84
PC32_30CH2	1454,39	188,89	1403,80	239,48	1330,41	312,87	1139,24	504,04	2,90	1640,38
PC33_31CH2*	1689,06	179,82	1640,62	228,26	1570,04	298,84	1378,54	490,34	4,42	1864,46
PC34_32CH2*	1833,37	166,49	1788,40	211,45	1722,75	277,11	1538,98	460,88	5,89	1993,96
PC35_33CH2*	1875,30	127,66	1840,77	162,18	1790,29	212,67	1642,65	360,30	9,33	1993,62
PC36_34CH2	1815,96	112,96	1785,41	143,51	1740,75	188,17	1607,75	321,17	9,82	1919,11
PC37_35CH2*	1588,98	122,28	1555,91	155,35	1507,60	203,66	1365,37	345,89	5,27	1705,99
PC38_36CH2*	1390,12	90,65	1365,61	115,16	1329,78	150,99	1221,45	259,32	5,79	1474,99
PC39_37CH2*	1170,65	64,52	1153,21	81,96	1127,74	107,43	1048,79	186,38	6,15	1229,03
PC40_38CH2*	953,15	44,30	941,19	56,25	923,75	73,70	868,42	129,03	6,34	991,10
Wasser	1,64	5,36	1,31	5,69	0,98	6,02	0,61	6,39	0,01	6,99
PsK_NMPEin	1362,63	0,00	1362,63	0,00	1362,63	0,00	1362,63	0,00	1362,63	0,00
Gesamtmassenstrom:	31203,66	22813,37	30428,90	29088,12	29319,94	38447,09	26050,98	52716,04	1706,66	96310,36
Massenstrom P gesamt	15115,29	1344,37	14754,55	1705,12	14230,38	2229,29	12779,47	3680,20	57,82	16401,84
Massenstrom N gesamt	7117,51	394,28	7011,41	500,39	6857,32	654,47	6319,65	1192,14	284,19	7227,60
Massenstrom A gesamt	945,58	230,36	889,44	286,50	812,22	363,71	613,20	562,73	0,25	1175,68

Anlagen

Anlage 6: Extraktionsgrad, Anteil und Ausbeute von P, N, A bei Veränderung des NMP-Zulaufs in der Simulation

Zulauf NMP Verhältnis	27500 1:1		33000 1:1,2		41250 1:1,5		52250 1:1,9		63533 1:2,31	
	Raffinat Aus	Extrakt Aus	Raffinat Aus	Extrakt Aus	Raffinat Aus	Extrakt Aus	Raffinat Aus	Extrakt Aus	Raffinat Aus	Extrakt Aus
Anteil P	0,62	0,68	0,61	0,68	0,61	0,69	0,61	0,68	0,59	0,67
Anteil N	0,29	0,20	0,29	0,20	0,29	0,20	0,30	0,22	0,31	0,25
Anteil A	0,04	0,12	0,04	0,11	0,03	0,11	0,03	0,10	0,02	0,08
Extraktionsgrad von P	0,92	0,08	0,90	0,10	0,86	0,14	0,78	0,22	0,57	0,43
Extraktionsgrad von N	0,95	0,05	0,93	0,07	0,91	0,09	0,84	0,16	0,65	0,35
Extraktionsgrad von A	0,80	0,20	0,76	0,24	0,69	0,31	0,52	0,48	0,25	0,75
Ausbeute P zu NMP	0,03	0,01	0,03	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01
Ausbeute N zu NMP	0,26	0,01	0,21	0,02	0,17	0,02	0,12	0,02	0,08	0,04
Ausbeute A zu NMP	0,55	0,05	0,45	0,05	0,34	0,05	0,24	0,07	0,15	0,11

Zulauf NMP Verhältnis	71500 1:2,6	
	Raffinat Aus	Extrakt Aus
Anteil P	0,17	0,66
Anteil N	0,83	0,29
Anteil A	0,00	0,05
Extraktionsgrad von P	0,00	1,00
Extraktionsgrad von N	0,04	0,96
Extraktionsgrad von A	0,00	1,00
Ausbeute P zu NMP	0,00	0,02
Ausbeute N zu NMP	0,00	0,10
Ausbeute A zu NMP	0,00	0,23

Anlage 7: Dreiecksdiagramm

